



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Wolframaten und chemisch modifizierten Boraten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Stephan Jantz



Augsburg 2019

Erstgutachter:	Prof. Dr. H. A. Höppe
Zweitgutachter:	Prof. Dr. A. Reller
Tag der mündlichen Prüfung:	27. November 2019

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Henning Höppe danken für die Möglichkeit, die Promotion am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg durchführen zu dürfen, für die Vergabe des interessanten und zunehmend beachteten Themas, für seine fortwährende hilfreiche Unterstützung sowie für die Möglichkeit mein Thema eigenständig zu bearbeiten und immer wieder neue Methoden ausprobieren zu können.

Prof. Dr. Armin Reller danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Leo van Wüllen und Prof. Dr. Björn Winkler sowie deren Mitarbeitern danke ich für die Durchführung und Auswertung der Festkörper-NMR-Messungen bzw. Pulver-SHG-Messungen und druckabhängigen Ramanspektroskopie an meinen Proben.

Bei Dr. Florian Pielhofer möchte ich mich für die Durchführung und Auswertung zahlreicher DFT-Rechnungen zu meinen Verbindungen sowie die vielen hilfreichen Diskussionen zum Vergleich seiner Rechnungen mit meinen experimentellen Ergebnissen bedanken.

Rebekka Erdmann, Marwin Dialer und Martin Schäfer, deren Master- bzw. Bachelorarbeiten ich betreuen durfte, danke ich für die angenehme Zusammenarbeit sowie die Beharrlichkeit mit der sie auch undankbare Themen und Aufgaben konsequent verfolgt haben.

Bei Dr. Stefan Lange und Dr. Markus Seibald (OSRAM Schwabmünchen) bedanke ich mich für die freundliche Zusammenarbeit im Rahmen unseres Kooperationsprojektes.

Mein Dank gilt auch Dr. Björn Bredenkötter, Silke Weigel und ganz besonders Herrn Dip.-Ing. Andreas Kalytta-Mewes, die mir jederzeit bei organisatorischen oder technischen Fragen zur Seite standen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Hannes Radinger sowie den studentischen Hilfskräften Bora Ersöz, Stefanie Junger und Florian Funcke für ihre unterstützende Tätigkeit im Labor bedanken.

Außerdem danke ich meinen Bürokollegen Philip Netzsch, Matthias Hämmer und Peter Gross für das angenehme Arbeitsklima und die aufschlussreichen fachlichen Diskussionen.

Schließlich möchte ich mich auch bei allen noch nicht genannten Mitarbeitern des Lehrstuhls für Festkörperchemie für die angenehme Zusammenarbeit und die fortwährende Hilfsbereitschaft bei Fragen und der Suche nach Arbeitsmaterial oder Chemikalien bedanken.

Ganz bewusst zuletzt und umso herzlicher bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Ehefrau Katharina für ihre Unterstützung und Geduld, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	Et	Ethyl
°C	Grad Celsius	<i>et al.</i>	et alii
Å	Ångström (= 0.1 nm)	eV	Elektronenvolt
B _Δ	trigonal-planare BO ₃ -Einheit	exo	exotherm
B _□	tetraedrisch umgebene	Fa.	Firma
	Boratome	FBB	<i>Fundamental Building Block</i>
δ	Deformationsschwingung	FWHM	Halbwertsbreite
Δ	Abweichung	g	Gramm
Δ <i>m</i> _{theor.}	theoretische Massenänderung	GooF	<i>Goodness of Fit</i>
∅	Durchschnitt	GPa	Gigapascal
λ	Wellenlänge	h	Stunde(n)
λ _{em}	Emissionswellenlänge	HT	Hochtemperatur
λ _{ex}	Anregungswellenlänge	IR	Infrarot
ν	Valenzschwingungen	K	Kelvin
ν _{MAS}	MAS-Rotationsfrequenz	Kap.	Kapitel
%	Prozent	KBBF	KBe ₂ BO ₃ F ₂
ρ _{X-ray}	kristallografische Dichte	KDP	KH ₂ PO ₄
”	Zoll (= 25.4 mm)	kHz	Kilohertz
A	Alkalimetall	kJ	Kilojoule
Abb.	Abbildung	kV	Kilovolt
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	<i>M</i>	Metall
a.u.	willkürliche Einheiten	mA	Milliampere
BASF	<i>Batch Scale Factor</i>	MAPLE	<i>Madelung Part of Lattice Energy</i>
br	verbrückend	MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
bzw.	beziehungsweise	max.	maximal
ca.	circa	mbar	Millibar
cm	Zentimeter	mg	Milligramm
d	Tag(e)	MHz	Megahertz
demin.	demineralisiert	min	Minute(n)
DFT	Dichtefunktionaltheorie	min.	mindestens, minimal
DSC	Differenzkalorimetrie	ml	Milliliter
ECoN	effektive Koordinationszahl	mm	Millimeter

μm	Mikrometer	SHG	Frequenzverdoppelung
μs	Mikrosekunde(n)	SOF	Besetzungsfaktor
mW	Milliwatt	sog.	sogenannte
NLO	nichtlinear-optisch	t	Zeit
nm	Nanometer	T	Temperatur
NMR	Kernspinresonanz	T_{M}	Schmelztemperatur
Nr.	Nummer	T_{max}	maximale Temperatur
ns	Nanosekunden	term	terminal
p	Druck	TGA	Thermogravimetrische Analyse
p.a.	zur Analyse	TT	Tieftemperatur
PMF	partieller Madelung-Faktor	UV	Ultraviolett
ppm	<i>Parts per Million</i>	vgl.	vergleiche
PTFE	Polytetrafluorethylen	Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
<i>RE</i>	Seltenerdelement		
REDOR	<i>Rotational-Echo</i>	W	Watt
	<i>Double-Resonance</i>	Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle
rot(...)	Rotationsschwingung		
s	Sekunde(n)	z.B.	zum Beispiel

Publikationen

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht. Diese Patentanmeldungen, Publikationen und Konferenzbeiträge sind im folgenden aufgelistet.

Patentanmeldungen

Nonlinear Optical Materials and Method for their Production

H. A. Höppe, S. G. Jantz, M. Dialer, EP 3366642(A1), Anmeldetag 22.02.2017, Offenlegungstag 29.08.2018.

Leuchtstoff und Konversions-LED

M. Seibald, S. Lange, S. G. Jantz, H. A. Höppe, R. Erdmann, DE 102017121339(A1), Anmeldetag 14.09.2017, Offenlegungstag 14.03.2019.

Publikationen 2016

Syntheses, Crystal Structures, NMR Spectroscopy, and Vibrational Spectroscopy of $\text{Sr}(\text{PO}_3\text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{PO}_3\text{F})$

S. G. Jantz, L. van Wüllen, A. Fischer, E. Libowitzky, E. J. Baran, M. Weil, H. A. Höppe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1121–1128.

Layered $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}$ - On Some New Silicate-Analogous Compounds

H. A. Höppe, S. G. Jantz, K. Förg, A. Kirchhain, P. Gross, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1016.

The Borate Fluoride $\text{Sn}_3[\text{B}_3\text{O}_7]\text{F}$

S. G. Jantz, H. A. Höppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1054.

Publikationen 2017

On Tungstates of Divalent Cations (I) – Structural Investigation and Spectroscopic Properties of $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ and $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$

S. G. Jantz, F. Pielnhofer, M. Dialer, H. A. Höppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 2024–2030.

On Tungstates of Divalent Cations (II) – Polymorphy of Pb_2WO_5

S. G. Jantz, F. Pielnhofer, M. Dialer, H. A. Höppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 2031–2037.

Publikationen 2018

The First Alkaline-Earth Fluorooxoborate $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ – Characterisation and Doping with Eu^{2+}

S. G. Jantz, F. Pielhofer, L. van Wüllen, R. Weihrich, M. J. Schäfer, H. A. Höppe, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 443–450.

$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ – The First Tin Fluorooxoborate as Possible NLO Material

S. G. Jantz, M. Dialer, L. Bayarjargal, B. Winkler, L. van Wüllen, F. Pielhofer, J. Brgoch, R. Weihrich, H. A. Höppe, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800497.

Synthesis and characterization of the first tin fluoride borate $\text{Sn}_3[\text{B}_3\text{O}_7]\text{F}$ with second harmonic generation response

S. Schöneegger, S. G. Jantz, A. Saxer, L. Bayarjargal, B. Winkler, F. Pielhofer, H. A. Höppe, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16036–16043.

Publikationen 2019

The Very First Normal-Pressure Tin Borate $\text{Sn}_3\text{B}_4\text{O}_9$, and the Intermediate $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$

M. J. Schäfer, S. G. Jantz, F. Pielhofer, H. A. Höppe, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10398–10402.

Sonstige Publikationen und Posterbeiträge

Iron single crystal growth from a lithium-rich melt

M. Fix, H. Schumann, S. G. Jantz, F. A. Breitner, A. Leineweber, A. Jesche, *J. Cryst. Growth* **2018**, *486*, 50–55.

Ferromagnetism vs. slow paramagnetic relaxation in Fe-doped Li_3N

M. Fix, A. Jesche, S. G. Jantz, S. A. Bräuninger, H.-H. Klauss, R. S. Manna, I. M. Pietsch, H. A. Höppe, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 064419.

$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ – The First Alkaline Earth Fluorooxoborate

S. G. Jantz, L. van Wüllen, H. A. Höppe, Posterbeitrag, 18. JCF-Frühjahrssymposium **2016**, Kiel.

The Borate Fluoride $\text{Sn}_3[\text{B}_3\text{O}_7]\text{F}$

S. G. Jantz, H. A. Höppe, Posterbeitrag, 18. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung **2016**, Innsbruck

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Publikationen	vii
1 Motivation	1
2 Präparative Methoden	5
2.1 Arbeiten unter Schutzgas	5
2.2 Trocknung der Edukte	5
2.3 Festkörperreaktionen	6
2.4 Synthese von Precursoren	8
2.5 Verwendete Chemikalien	9
3 Analytische Methoden	11
3.1 Röntgendiffraktion	11
3.1.1 Pulverdiffraktion	12
3.1.2 Einkristalldiffraktion	13
3.2 Spektroskopie	15
3.2.1 Infrarotspektroskopie	15
3.2.2 Ramanspektroskopie	16
3.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie	17
3.2.4 UV-Vis-Spektroskopie	19
3.2.5 Fluoreszenzspektroskopie	20
3.2.6 Abschätzung der SHG-Aktivität	21
3.3 Thermische Analyse	23
3.3.1 Thermogravimetrische Analyse	23
3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	25
3.4 Rechenmethoden	27
3.4.1 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept . . .	27
3.4.2 Berechnung der Tetraederabweichung	27
3.4.3 Quantenchemische Rechnungen	28
4 Wolframate	29
4.1 $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$	29
4.1.1 Synthesen	30
4.1.2 Röntgenstrukturanalysen	33
4.1.3 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in $Pna2_1$	40
4.1.4 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in $Pnma$	43
4.1.5 Gitterenergetische Rechnungen	46
4.1.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	46
4.1.7 Optische Charakterisierung	48
4.2 $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$	51
4.2.1 Synthese	51

4.2.2	Röntgenstrukturanalysen	53
4.2.3	Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ in $C2/c$	58
4.2.4	Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ in $C2/m$	61
4.2.5	Gitterenergetische Rechnungen	62
4.2.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	64
4.2.7	Optische Charakterisierung	66
4.2.8	Untersuchung der Phasenumwandlung in Pb_2WO_5	67
4.3	$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$	73
4.3.1	Synthese	73
4.3.2	Röntgenstrukturanalyse	74
4.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	77
4.3.4	Gitterenergetische Rechnungen	81
4.3.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	83
4.3.6	Thermische Analyse	84
4.3.7	Optische Charakterisierung	85
5	Das Antimonborat SbB_3O_6	87
5.1	Synthese	87
5.2	Röntgenstrukturanalyse	88
5.3	Kristallstrukturbeschreibung	91
5.4	Gitterenergetische Rechnungen	93
5.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	93
5.6	Thermische Analyse	95
5.7	Optische Charakterisierung	96
6	Das Oxonitridoborat $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$	97
6.1	Synthese	98
6.2	Röntgenstrukturanalyse	99
6.3	Kristallstrukturbeschreibung	102
6.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	104
6.5	Nachweis der BN_2 -Einheiten über thermische Analyse	106
6.6	Optische Charakterisierung	108
7	Boratfluoride	111
7.1	$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$	111
7.1.1	Synthese	111
7.1.2	Röntgenstrukturanalyse	112
7.1.3	Kristallstrukturbeschreibung	115
7.1.4	Gitterenergetische Rechnungen	120
7.1.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	120
7.1.6	Thermische Analyse	121
7.1.7	Optische Charakterisierung	125
7.2	$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$	127
7.2.1	Synthese	127
7.2.2	Röntgenstrukturanalyse	128
7.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	132
7.2.4	Gitterenergetische Rechnungen	135

8	Fluorooxoborate	137
8.1	Sr[B ₅ O ₇ F ₃]	139
8.1.1	Synthese	139
8.1.2	Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten	139
8.1.3	Kristallstrukturbeschreibung	142
8.1.4	Infrarotspektroskopie	146
8.1.5	Thermische Analyse	147
8.1.6	Optische Charakterisierung	148
8.2	Ba[B ₄ O ₆ F ₂]	151
8.2.1	Synthese	151
8.2.2	Röntgenstrukturanalyse	153
8.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	156
8.2.4	Gitterenergetische Rechnungen	159
8.2.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	160
8.2.6	Infrarot- und Ramanspektroskopie	161
8.2.7	Thermische Analyse und Stabilität	163
8.2.8	Optische Charakterisierung	165
8.3	Sn[B ₂ O ₃ F ₂]	167
8.3.1	Synthese	167
8.3.2	Röntgenstrukturanalyse	168
8.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	170
8.3.4	Gitterenergetische Rechnungen	172
8.3.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	173
8.3.6	Infrarot- und Ramanspektroskopie	175
8.3.7	Thermische Analyse und Stabilität	177
8.3.8	Optische Charakterisierung	179
9	Diskussion	181
9.1	Syntheseerfahrungen	181
9.1.1	Wolframate	181
9.1.2	Die Rolle des HPN ₂ bei der Synthese von Sr ₆ (BO ₃) ₃ BN ₂	182
9.1.3	Synthesen mit fluorhaltigen Edukten	182
9.1.4	Zur Unterscheidung von Sauerstoff, Stickstoff und Fluor	183
9.2	Die strukturelle Verzerrung von Sr ₂ [WO ₅] im Vergleich zu Ba ₂ [WO ₅]	186
9.3	Strukturelle Betrachtungen zu Sr ₆ (BO ₃) ₃ BN ₂	188
9.4	Betrachtungen zur strukturellen Erweiterung der Fluorooxoborate	190
9.5	Optische Eigenschaften der behandelten Verbindungen	195
9.5.1	Sr ₆ (BO ₃) ₃ BN ₂ :Eu ²⁺	195
9.5.2	Sr[B ₅ O ₇ F ₃]:Eu ²⁺	196
9.5.3	Ba[B ₄ O ₆ F ₂]:Eu ²⁺	197
9.5.4	Verbindungen mit nichtlinear-optischen Eigenschaften	199
10	Zusammenfassung	201
11	Ausblick	213
	Literaturverzeichnis	217

1 Motivation

Neue Materialien verändern die Welt! Wurden früher mit Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit noch ganze Epochen nach dem seinerzeit revolutionärsten Material benannt, finden sich heutzutage Hightech-Materialien in einer Vielzahl von Alltagsgegenständen. Dabei beeinflussen die verfügbaren Materialien die Entwicklung neuer Technologien und neuer Möglichkeiten entscheidend.

Im Bauwesen beispielsweise konnten mit der kontinuierlichen Entwicklung neuer Baumaterialien wie Tonziegeln, Beton, Stahlbeton und Faserbeton die ursprünglich verwendeten Materialien wie Holz, Lehmziegel und Natursteine ersetzt werden und immer stabilere, höhere und länger haltbare Bauwerke realisiert werden. Dabei sind Baustoffe nach wie vor Thema aktueller Forschung.

Vor dem Hintergrund der aktuellen Klimadiskussion sind Möglichkeiten und Technologien zum Einsparen von Energie ein wichtiger Schwerpunkt in Forschung und Entwicklung. Im Flugzeug- und Fahrzeugbau beispielsweise soll durch die Verwendung von Leichtbaustrukturen der Verbrauch an fossilen Brennstoffen reduziert werden. Dabei sind innovative Leichtbaumaterialien wie hochfeste Aluminiumlegierungen, glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) und kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK) ein entscheidender Faktor.

Die Materialwissenschaft ist die Schlüssel- sowie Querschnittstechnologie zur Entwicklung neuer Materialien [1]. Wurden früher die Materialeigenschaften vor allem durch empirische Untersuchungen optimiert, so gilt es heute die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Materie und den makroskopischen Eigenschaften zu verstehen und auf Basis dieser Erkenntnis bekannte Materialsysteme gezielt zu modifizieren oder ganz neue Materialien mit neuen Eigenschaften zu erschaffen.

Auf atomarer Ebene werden die Materialeigenschaften vor allem durch die elementare Zusammensetzung einer Verbindung geprägt. Während gebrannter Ton, der als das erste von Menschen hergestellte Material gilt und einen keramischen Werkstoff darstellt, anfangs auch ohne Kenntnis der Zusammensetzung in Töpferwaren und als Baumaterial Verwendung fand, sind keramische Hochleistungswerkstoffe mit anwendungsoptimierten elementaren Zusammensetzungen und Eigenschaften heutzutage in nahezu allen Industriezweigen im Einsatz [2].

Neben der elementaren Zusammensetzung hat auch die räumliche Anordnung der Atome, bei kristallinen Materialien die Kristallstruktur, einen enormen Einfluss auf die Materialeigenschaften. Ein prominentes Beispiel ist hierbei das Element Kohlenstoff. Die verschiedenen Modifikationen Graphit, Diamant, Fullerene, Nanotubes und Graphen bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff, weisen jedoch unterschiedliche Strukturen und stark unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften auf. Graphen, das erst im Jahr 2004 entdeckt wurde [3], und dem seitdem große Aufmerksamkeit geschenkt wird, schaffte es erst 2018 in die kommerzielle Anwendung [4, 5]. Insbesondere

solche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind ein zentraler Aspekt der Festkörperchemie, in deren Bereich die vorliegende Arbeit liegt.

Im Bereich der Beleuchtung wurden mit der Einführung von Fluoreszenzlampen und lichtemittierenden Dioden (LED, *Light Emitting Diode*) bereits große Schritte in Richtung energieeffiziente Beleuchtung unternommen. Diese liefern bei selber elektrischer Leistung ein Vielfaches der Lichtleistung einer Glühbirne (Abb. 1.1) [6]. Heutzutage ist die LED aus dem täglichen Leben nicht wegzudenken. Dennoch besteht nach wie vor Forschungsbedarf, um die Beleuchtungstechnologie der Zukunft effizienter, energiesparender und qualitativ hochwertiger gestalten zu können [7].

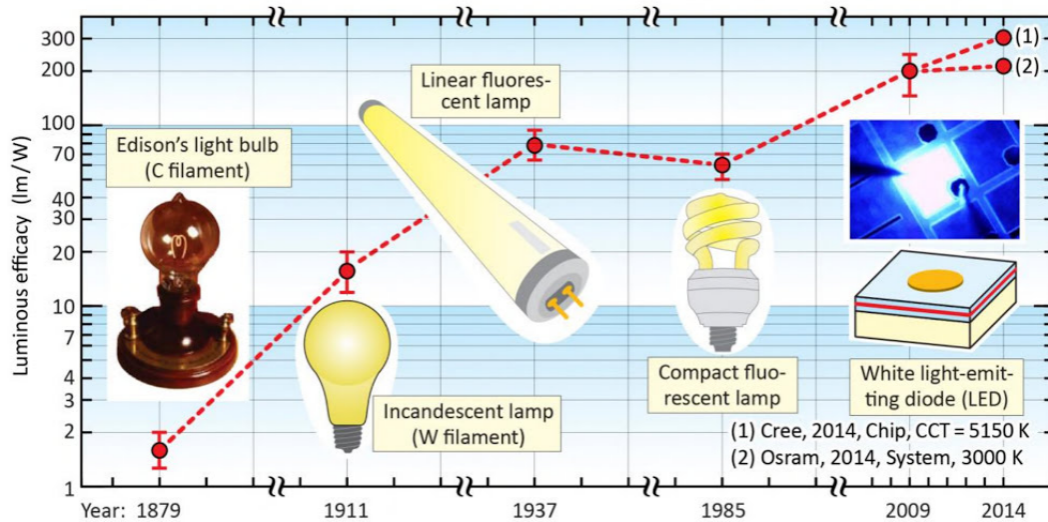


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung der Lichtausbeute verschiedener Beleuchtungstechnologien [6].

Weiterer Forschungsbedarf besteht im Bereich frequenzverdoppelnder Materialien im UV-Bereich. Diese werden für Hightech-Anwendungen wie Laserlithografie oder Laserlumineszenzspektroskopie benötigt. Dabei beschränkt sich die Auswahl verfügbarer Materialien im Wesentlichen auf KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$), welches zwar die notwendigen nichtlinear-optischen Eigenschaften besitzt, mit Beryllium jedoch auch ein hochgiftiges Element enthält, das es zu ersetzen gilt [8].

Mit Bezug auf die Erforschung neuartiger Leuchtstoffe und SHG-Materialien mit angepassten Eigenschaften für innovative Technologien liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der strukturellen Erweiterung diesbezüglich interessanter Verbindungsklassen.

In Kapitel 4 werden Vertreter der Verbindungsklasse der Wolframate untersucht. Wolframate besitzen im Vergleich zu anderen Verbindungsklassen üblicherweise eine verhältnismäßig hohe chemische und thermische Stabilität. Außerdem können die Wolframatgruppen als Sensitizer wirken und effiziente Lumineszenz bewirken.

In Kapitel 5 wird ein Borat vorgestellt. Borate weisen eine besonders große strukturelle Vielfalt auf und neigen mit ihren nichtzentrosymmetrischen Baueinheiten BO_3 (trigonal-planar) und BO_4 (tetraedrisch) auch zu nichtzentrosymmetrischen Kristallstrukturen, wodurch wiederum nichtlinear-optische Eigenschaften begünstigt werden.

Das Hauptaugenmerk dieser Dissertation liegt jedoch auf der Erforschung neuer Verbindungen mit außergewöhnlichen Kristallstrukturen, deren optische Eigenschaften ent-

sprechend der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen systematisch beeinflusst werden können. Dabei bilden oxidische Boratverbindungen die Grundlage. Aus der formalen partiellen Substitution von Sauerstoffatomen durch Stickstoff- bzw. Fluoratome leiten sich Oxonitridoborate (Kapitel 6), Boratfluoride (Kapitel 7) und Fluorooxoborate (Kapitel 8) ab. Dabei wirkt sich die Substitution einerseits auf die Kristallstruktur aus und führt andererseits auch zu interessanten optischen Eigenschaften der neuen Verbindungen.

In den Summenformeln der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen werden nicht-kondensierte Baueinheiten mit runden Klammern und kondensierte anionische Teilstrukturen mit eckigen Klammern gekennzeichnet. Dies ermöglicht bereits auf Basis der Summenformel eine Zuordnung der Verbindungen zur jeweiligen Verbindungsklasse, die ansonsten beispielsweise bei den Boratfluoriden und Fluorooxoboraten nicht möglich wäre.

2 Präparative Methoden

2.1 Arbeiten unter Schutzgas

Da bei den meisten untersuchten Verbindungsklassen luft- und feuchtigkeitsempfindliche Edukte zum Einsatz kamen, wurden die entsprechenden Versuche in einer Argon-Glovebox (MBraun UniLAB, typische Werte: 1.7 ppm H_2O , < 0.1 ppm O_2) oder mittels Schlenk-Technik präpariert. Zum Transport luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben unter Inertgas zwischen der Glovebox und den Rohröfen wurde ein Transportbehälter entworfen (Abb. 2.1). Dieses besteht aus Aluminium und verfügt über Kleinflanschanschlüsse, mit denen es verschlossen bzw. direkt an das Ofenrohr angeflanscht werden kann, um so die Probe im Inertgas-Gegenstrom zu be-/entladen. Einzig die Synthesen der Wolframate (Kapitel 4) konnten in Kammeröfen an Luft durchgeführt werden.

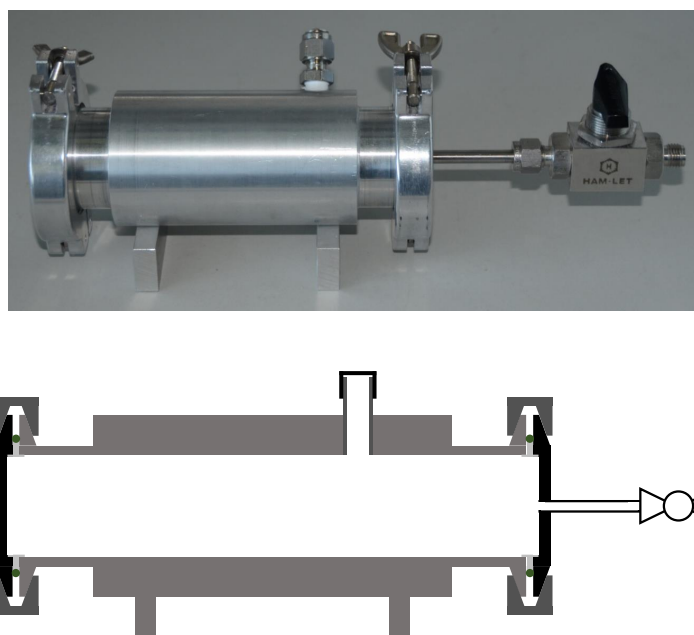


Abbildung 2.1: Behälter zum Transport luftempfindlicher Proben unter Inertgas zwischen Glovebox und Rohrofen. Über den seitlichen Anschluss (auf dem Bild mit Verschlusskappe) kann bei Bedarf zusätzlich mit Inertgas gespült oder Vakuum gezogen werden.

2.2 Trocknung der Edukte

Entsprechend der Annahme früherer Arbeiten, dass sich Fluorooxoborate nur unter vollkommenem Ausschluss von Protonen synthetisieren ließen [9], wurde bei allen Reak-

tionen unter Beteiligung fluorhaltiger Verbindungen der strikte Ausschluss von Wasser angestrebt, um unerwünschte Reaktionen mit dem Tiegelmaterial bzw. die Bildung von Nebenprodukten zu verhindern. Alle entsprechenden Edukte sowie selbst hergestellte Precursoren (Abschnitt 2.5) wurden für mehrere Stunden bei einer geeigneten Temperatur (100–300 °C) im Vakuum ($< 4 \times 10^{-2}$ mbar) getrocknet, bevor sie in die Glovebox eingeschleust wurden. Teilweise wurde mit Eduktgemengen ebenso verfahren, bevor sie in einer Silicaglasampulle abgeschmolzen wurden.

2.3 Festkörperreaktionen

Die meisten Synthesen erfolgten als Festkörperreaktionen. Die Edukte wurden abgewogen und in einem Achatmörser miteinander verrieben, teilweise unter Zuhilfenahme eines leichtflüchtigen Lösungsmittels (meist Ethanol oder Aceton) um die Homogenität des Eduktgemenges weiter zu erhöhen. Für einige Versuche wurde letzteres zusätzlich zu einem Pellet verpresst. Dazu wurde eine Schraubpresse (Abb. 2.2) entworfen, die auch in der Glovebox verwendet werden konnte, jedoch keine Druckkontrolle zulässt.

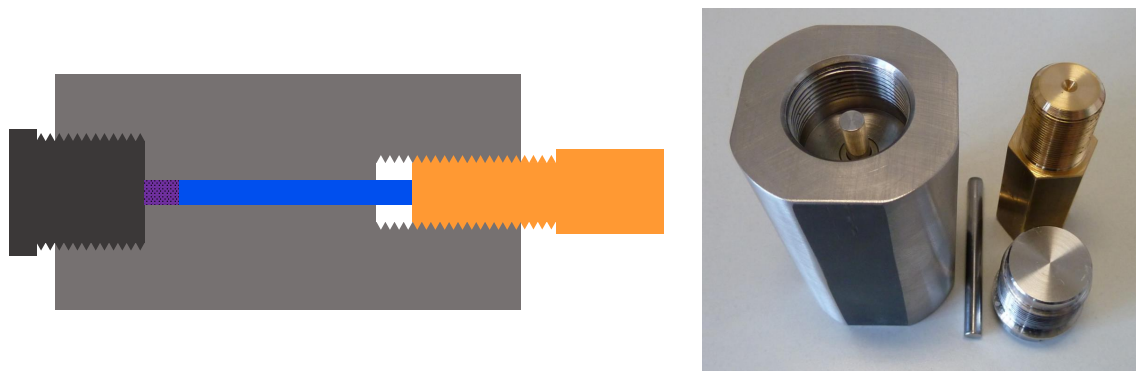


Abbildung 2.2: Schraubpresse zur Verwendung in der Glovebox. Das pulverförmige Eduktgemenge (violett) wird durch Eindrehen der Messingschraube (orange) zwischen der Edelstahlschraube (schwarz) und dem Edelstahlstempel (blau) zu einem Pellet (Durchmesser 6 mm) verpresst. Nach dem Entfernen der Edelstahlschraube kann das Pellet durch vollständiges Einschrauben der Messingschraube aus der Presse gedrückt werden ohne zu zerbrechen.

Als Tiegelmaterialien dienten Korundschiffe und -tiegel, Porzellantiegel, Bornitridtiegel, Platintiegel, Silber- und Moneltiegel (Abb. 2.3) oder Silicaglasampullen. Reaktionen an Luft wurden in elektrisch geregelten Kammeröfen durchgeführt, Reaktionen unter Inertgas (N_2) oder Formiergas (90 % N_2 /10 % H_2) in elektrisch geregelten Rohröfen. Außerdem wurden Synthesen im geschlossenen System durchgeführt. Dazu wurden die Edukte entweder direkt oder in einem Silber-, Bornitrid- oder Moneltiegel in eine Silicaglasampulle (Außendurchmesser 12 mm, Wandstärke 1 mm) gegeben und unter Vakuum ($< 4 \times 10^{-2}$ mbar) oder 500–700 mbar N_2 mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die dazu verwendete Abschmelzanlage ist in Abb. 2.4 abgebildet. Die Ampullen wurden anschließend in Kammeröfen oder Rohröfen ohne Gasanschluss dem entsprechenden Temperaturprogramm unterzogen.



Abbildung 2.3: Links: Silbertiegel mit Schraubdeckel; rechts: Moneltiegel mit optimiertem Design des Schraubdeckels; Außendurchmesser 9 mm, Wandstärke 1 mm, Länge 20 mm.

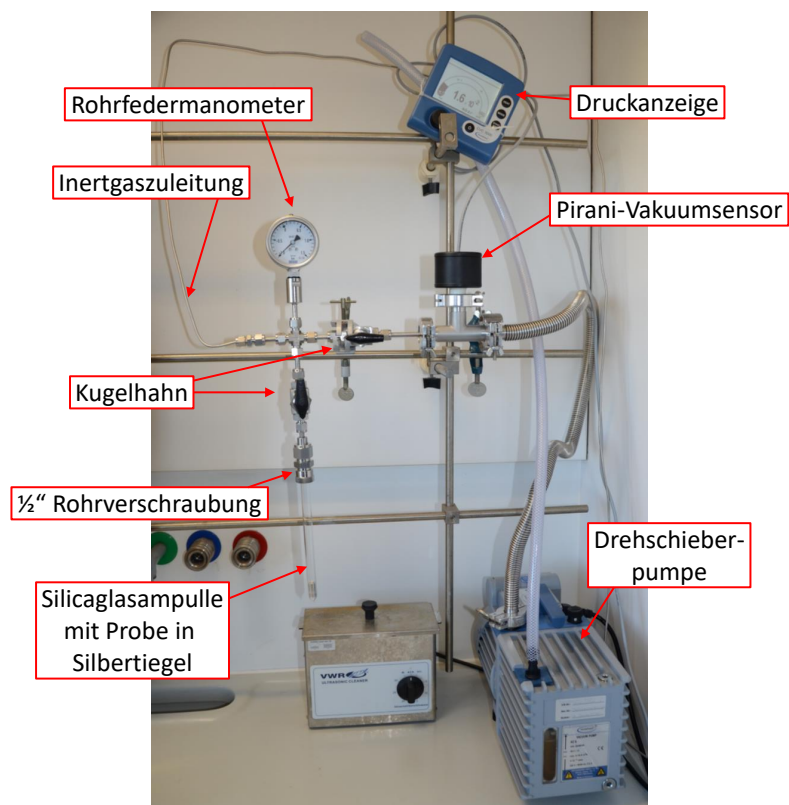


Abbildung 2.4: Aufbau der verwendeten Abschmelzanlage. Während das Pirani-Vakuummeter der Überprüfung des Endvakuumms dient, kann mit dem Rohrfedermanometer ein definierter Druck (< 1000 mbar) Inertgas auf die Ampulle gegeben werden.

2.4 Synthese von Precursoren

Einige Verbindungen, die nicht kommerziell erhältlich waren, wurden selbst hergestellt und als Edukte in den weiteren Synthesen eingesetzt. Die Phasenreinheit wurde jeweils via Pulverdiffraktion überprüft. Gegebenenfalls wurde nach dem Trocknen der Verbindungen die Abwesenheit von OH-Banden infrarotspektroskopisch bestätigt.

Ba(BF₄)₂: BaCO₃ wurde in einem PTFE-Becher in wenig demin. H₂O suspendiert. Unter Rühren wurde HBF₄ im Unterschuss zugegeben (molares Verhältnis BaCO₃ : HBF₄ = 1 : (2 - δ)). Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu erkennen war wurde die Suspension filtriert und das Filtrat im Vakuum abgezogen. Das ausgefallene Ba(BF₄)₂ wurde unter vorsichtigem Erhitzen (T_{max} = 120 °C) im Vakuum getrocknet. Synthese in Anlehnung an *Zachara et al.* [10].

BaB₂O₄: BaB₂O₄ wurde in Anlehnung an *Qu et al.* [11] dargestellt. Dazu wurde eine Lösung von H₃BO₃ in demin. H₂O zu einer Lösung von BaCl₂·2H₂O und NaOH in demin. H₂O gegeben (molares Verhältnis ca. 2 : 1 : 2). Diese Suspension wurde in einem PTFE-Aufschlussgefäß für 5 d auf 180 °C erhitzt. Anschließend wurde die Suspension vakuumfiltriert, der Filtrerrückstand mit kaltem demin. H₂O und Methanol gewaschen und in einem Porzellantiegel mit Deckel für 5 h bei 700 °C gesintert. Die Heiz- und Kühlraten betrugen 100 K·h⁻¹.

BaF₂: Ba(NO₃)₂ und NH₄F (im Überschuss) wurden im molaren Verhältnis 1 : (2 + δ) separat in PTFE-Bechern in wenig demin. H₂O gelöst und zusammengegeben. Die Suspension wurde für kurze Zeit gerührt, dann in einem Eisbad gekühlt und vakuumfiltriert.

BaWO₄: BaCO₃ und WO₃ wurden im molaren Verhältnis 1 : 1 miteinander verrieben und in einem Korundtiegel an Luft für 24 h bei 900 °C gesintert. Das inhomogene Produkt wurde nochmals verrieben und für 24 h bei 1000 °C gesintert. Die Heiz- und Kühlraten betrugen jeweils 100 K·h⁻¹.

HPN₂: HPN₂ wurde nach *Wester* und *Schnick* [12] aus (PNCl₂)₃ dargestellt. Dieses wurde im Rohrofen unter Ammoniak nacheinander für je 10 h auf 100 °C, 115 °C, 190 °C erhitzt und dazwischen jeweils verrieben. Im letzten Schritt wurde unter Vakuum für 2 h bei 450 °C gesintert (1. und 2. Schritt: Heizrate 50 K·h⁻¹, Kühlrate 100 K·h⁻¹; 3. und 4. Schritt: Heizrate 120 K·h⁻¹, Kühlrate: Ofen ausgeschaltet). Das amorphe Pulverdiffraktogramm sowie das IR-Spektrum des Produktes entsprachen den Literaturdaten.

Sr(BF₄)₂: SrCO₃ wurde in einem PTFE-Becher in wenig demin. H₂O suspendiert. Unter Rühren wurde HBF₄ im Unterschuss zugegeben (molares Verhältnis SrCO₃ : HBF₄ = 1 : (2 - δ)). Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu erkennen war wurde die Suspension filtriert und das Filtrat im Vakuum abgezogen. Das ausgefallene Sr(BF₄)₂ wurde unter vorsichtigem Erhitzen (T_{max} = 100 °C) im Vakuum getrocknet. Synthese in Anlehnung an *Zachara et al.* [10].

SrF₂: SrCl₂·6H₂O und NaF wurden im molaren Verhältnis 1 : 2 eingewogen, zusammen mit reichlich demin. H₂O in einen PTFE-Becher gegeben und auf einem Heizrührer bei 95 °C für wenige Stunden gerührt. Die Suspension wurde über Nacht stehen gelassen, abfiltriert und der Filtrerrückstand anschließend im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

SrO: SrO wurde durch Glühen von SrCO_3 an Luft erhalten. Dieses wurde in einem Korundtiegel für 5 h bei 1400 °C gegläut (Heizrate $200 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$, Kühlrate $300 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$), nach dem Abkühlen im Achatmörser verrieben und nochmals dem selben Heizprogramm unterzogen.

SrWO₄: SrCO_3 und WO_3 wurden im molaren Verhältnis 1 : 1 miteinander verrieben und in einem Korundtiegel an Luft für 10 h bei 900 °C gesintert. Das inhomogene Produkt wurde nochmals verrieben und für 24 h bei 1000 °C gesintert. Die Heiz- und Kühlraten betrugen jeweils $100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$.

2.5 Verwendete Chemikalien

Die kommerziell erhältlichen Chemikalien, die bei den Synthesen zum Einsatz kamen, sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Liste der verwendeten kommerziellen Chemikalien

Verbindung	Reinheit	Hersteller
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99 %	Merck
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99+ %	Aldrich
BaCO_3	99+ %	Aldrich
BN	min. 98 %	AppliChem
B_2O_3	99.999 %	Alfa Aesar
Eu_2O_3	99.9 %	Sigma-Aldrich
H_3BO_3	min. 99.8 %	Merck
HBF_4	ca. 50 % in H_2O	Alfa Aesar
LiF	97 %	Fluka
$\text{NH}_3(\text{g})$	3.8	Linde
NH_4F	p.a.	Acros Organics
NaF	ca. 97 %	Aldrich
NaOH	98 %	Merck
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99.4 %	Merck
PbO	≥ 99 %	Riedel-de Haën
$(\text{PNCl}_2)_3$	99 %	Aldrich
SbF_3	99+ %	Alfa Aesar
SnF_2	99 %	Aldrich
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Merck
SrCO_3	min. 96 %	Riedel-de Haën
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	≥ 99 %	Fluka
WO_3	99.9 %	Fluka

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgendiffraktion

Röntgendiffraktion dient vor allem der strukturellen Analyse (Einkristalldiffraktion) bzw. Phasenanalyse (Pulverdiffraktion) kristalliner Festkörpermaterialeien. Durch Beschuss einer Anode mit Elektronen wird in einer Röntgenröhre Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich $\lambda = 0.05\text{--}10\text{ \AA}$ [13]) erzeugt. Ein typisches Röntgenspektrum ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Wellenlänge der K_α -Banden ist charakteristisch für das verwendete Anodenmaterial, meist Kupfer ($\lambda(\text{Cu-}K_\alpha) = 1.54178\text{ \AA}$), Molybdän ($\lambda(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.71069\text{ \AA}$) oder Silber ($\lambda(\text{Ag-}K_\alpha) = 0.56087\text{ \AA}$) [14].

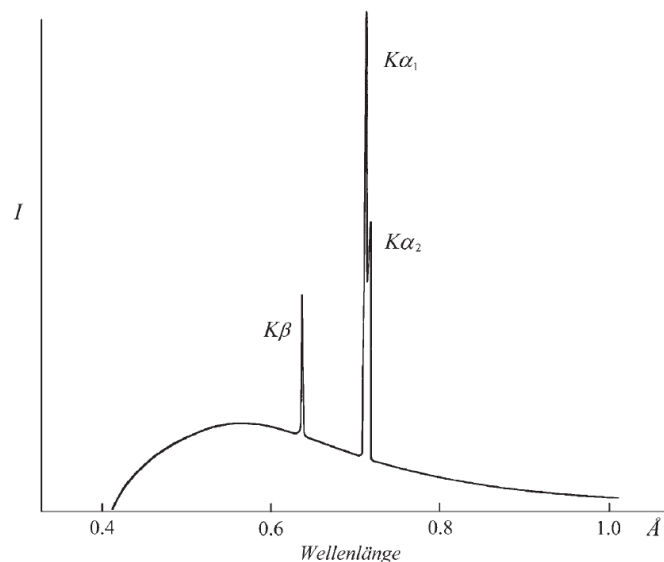


Abbildung 3.1: Röntgenspektrum einer Molybdän-Röntgenröhre, bestehend aus Bremsstrahlung und den charakteristischen K -Banden [14].

Mittels eines Monochromators wird die K_α -Strahlung herausgefiltert und auf die Probe fokussiert. Die Intensität des an der Probe gebeugten Strahls wird anschließend winkelabhängig detektiert. Den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ , dem Netzebenenabstand d und dem Beugungswinkel Θ beschreibt die Bragg-Gleichung 3.1 [14].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (3.1)$$

3.1.1 Pulverdiffraktion

Poly- bzw. mikrokristalline Proben können mittels Pulverdiffraktion analysiert werden. Durch die zufällige Anordnung der Kristallite zueinander erhält man durch Variation des Winkels zwischen Röntgenquelle, Probe und Detektor ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm (Intensität über 2θ). Damit lassen sich einzelne Phasen in einer Pulverprobe identifizieren bzw. die Reinheit dieser überprüfen. Dabei ist zu beachten, dass amorphe Anteile der Probe aufgrund der fehlenden Periodizität mittels Pulverdiffraktion nicht erfasst werden [15, 16].

Für die pulverdiffraktometrische Analyse standen mehrere Messgeräte zur Verfügung. Alle wurden mit Kupferanoden und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV sowie einem Emissionsstrom von 40 mA betrieben. Vor jeder Messung wurden die zu untersuchenden Proben im Achatmörser fein verrieben, um die Größe und statistische Orientierung der einzelnen Kristallite zu optimieren.

Zur Untersuchung luftunempfindlicher bzw. nichthygroskopischer Proben diente ein Seifert XRD T/T 3003 Reflexionsdiffraktometer mit Meteor 1D Lineardetektor. Hier wurde die Probe auf einen Edelstahl-Flächenprobenträger gegeben und mit einem Objektträger eingeebnet. Zwischen der Probe und dem Probenträger befand sich eine Glas-scheibe, um Reflexe vom Probenträger zu vermeiden. Während der Messung rotierte dieser horizontal, um die zufällige Orientierung der Kristallite weiter zu verbessern.

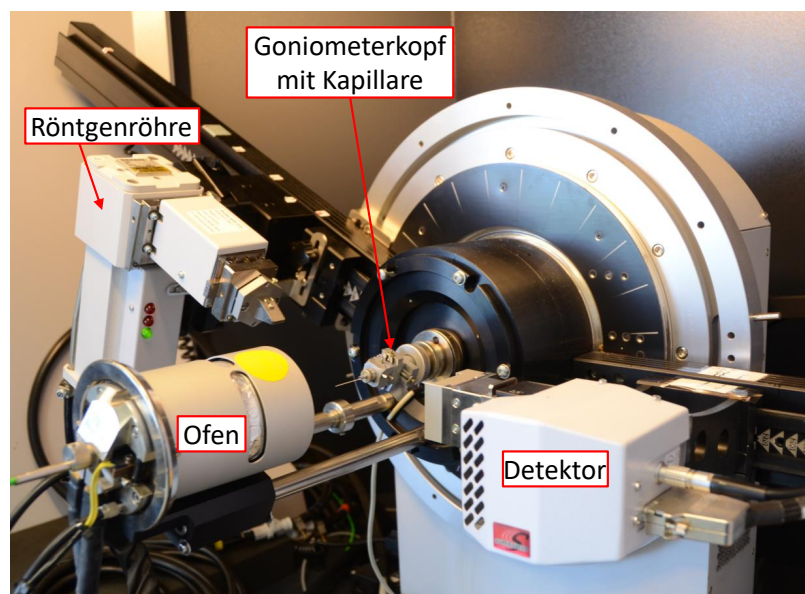


Abbildung 3.2: Bruker D8 Advance Transmissionsdiffraktometer.

Luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden an einem Bruker D8 Advance Transmissionsdiffraktometer (Abb. 3.2) mit 1D-LynxEye Detektor vermessen. Hier wurde die fein verriebene Probe in ein Markröhrchen aus Sodaglas Nr. 10 (Fa. Hilgenberg) mit 0.2–0.5 mm Außendurchmesser gefüllt, durch Klopfen verdichtet und anschließend gasdicht verschmolzen. Die Kapillare wurde an einem Goniometerkopf im Diffraktometer befestigt und mithilfe eines Mikroskops justiert, so dass sie zentrisch und ohne Präzessionsbewegung im Röntgenstrahl rotiert. Zusätzlich war das Bruker D8 Advance Diffraktometer mit einem Ofen ausgestattet, der die temperaturabhängi-

ge Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bis zu 1000 °C ermöglicht. In diesem Fall wurden Markröhrchen aus Quarzglas Nr. 61 (Fa. Hilgenberg) verwendet.

Als weiteres Diffraktometer kam ein PANalytical Empyrean System (Abb. 3.3) mit PIXcel^{3D} 2x2 Detektor zum Einsatz. Dieses diente vor allem zur Aufnahme temperaturabhängiger Messungen in Bragg-Brentano Geometrie. Mit der Anton Paar XRK 900 Reaktionskammer konnte unter Stickstoff bis 900 °C gemessen werden.

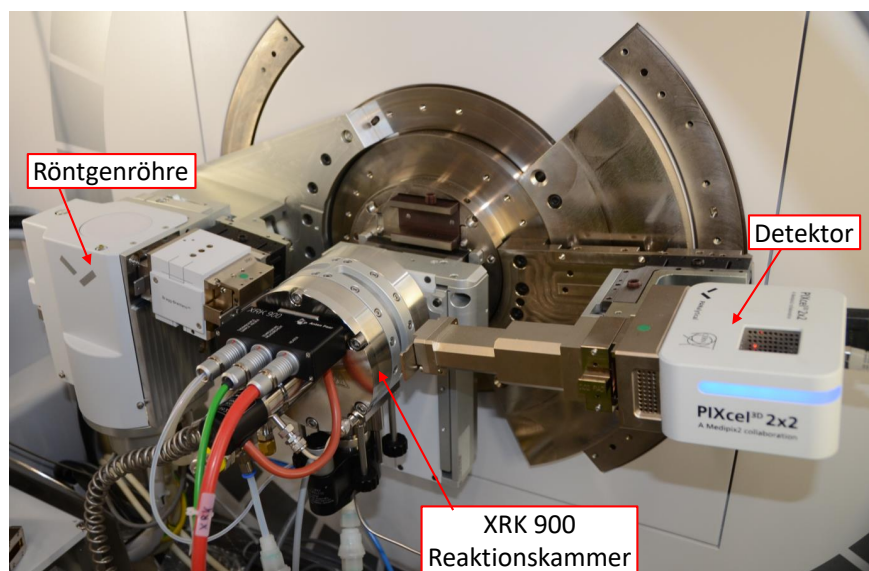


Abbildung 3.3: PANalytical Empyrean Reflexionsdiffraktometer.

Die Phasenanalyse aufgenommener Pulverdiffraktogramme wurden mit den Programmen Analyze (Fa. Seifert) [17], WinXPow (Fa. Stoe) [18] und Match! (Fa. Crystal Impact) [19] durchgeführt. Als Referenzen dienten die PDF-, ICSD- und COD-Datenbanken [20–22] bzw. im Falle neuer Verbindungen die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme. Die in dieser Arbeit abgebildeten Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm OriginPro [23] dargestellt.

3.1.2 Einkristalldiffraktion

Die Kristallstrukturen neuer Verbindungen lassen sich häufig mittels Einkristalldiffraktion aufklären. Hierbei wird ein einzelner Kristallit mit Kantenlängen in der Größenordnung 5–100 µm mit einem stark fokussierten Röntgenstrahl bestrahlt und die Intensität der gestreuten Strahlung mit einem Flächendetektor gemessen. Aus der Intensität und Lage der einzelnen Reflexe lässt sich mittels verschiedener Methoden wie z.B. Direkte Methoden [24], Patterson-Methode [25] oder *Intrinsic Phasing* [26] ein Strukturmodell extrahieren und verfeinern. Die unterschiedlichen Streufaktoren einzelner Elemente erlauben in einem gewissen Rahmen die Zuordnung von Atomsorten zu besetzten Gitterplätzen [14, 27].

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter einem Olympus SZX2-ILLT Stereomikroskop (8–56-fache Vergrößerung, Durchlicht, Polarisationsfilter) ausgewählt und mit einem *MicroLoop* (Fa. MiTeGen) aufgenommen. Die Datensammlung zur Röntgenstrukturanalyse neuer Verbindungen erfolgte an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer. Dieses war mit zwei IµS Mikrofokus-Röntgenröhren (Cu- K_α und

Mo- K_{α} , Fa. Incoatec), einem KAPPA Vierkreis-Goniometer und einem PHOTON 100 CMOS Detektor ausgestattet. Durch das Cryostream 700 Plus Kühlsystem (Fa. Oxford Cryosystems) konnten Kristalle im Temperaturbereich -173°C bis $+227^{\circ}\text{C}$ vermessen werden.

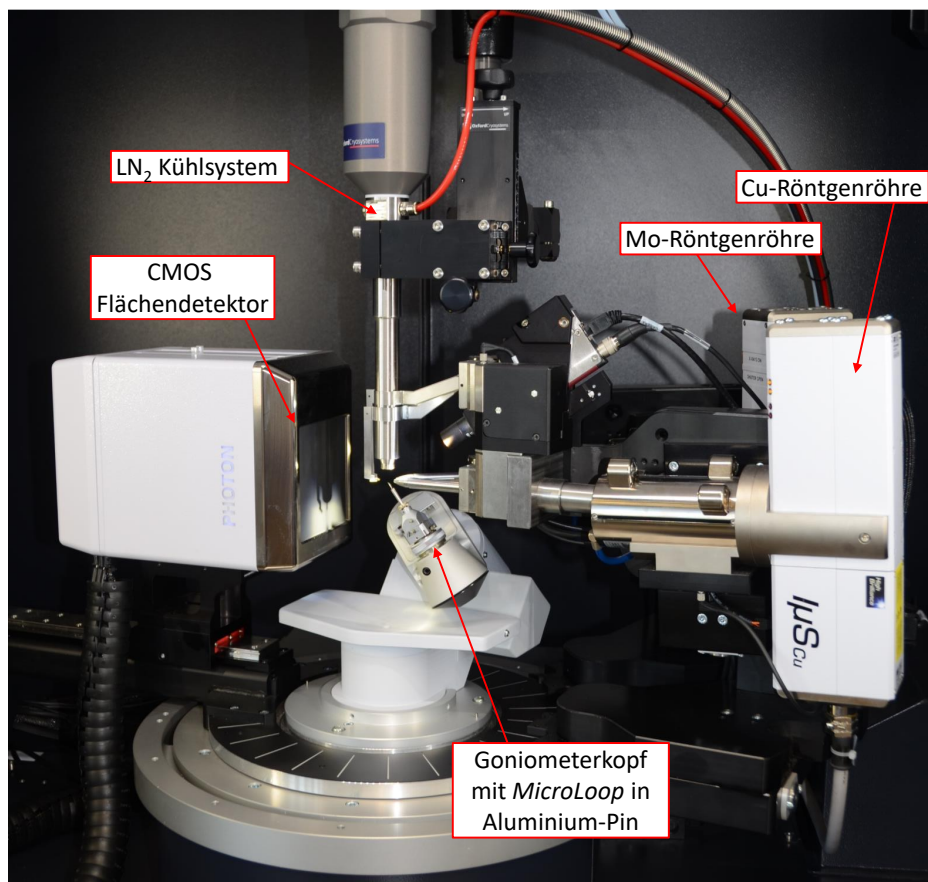


Abbildung 3.4: Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer.

Die Bestimmung der Zellparameter, Berechnung der Messstrategie und Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit dem Programmpaket APEX3 [28]. Nach der Messung wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur mit SADABS bzw. TWINABS [29] durchgeführt. Da sämtliche Kristalle zu klein waren, um Kristallflächen indizieren zu können, erfolgte diese auf Basis der unter dem Lichtmikroskop gemessenen Kantenlängen der Kristalle. Die Strukturlösung erfolgte durch Intrinsic Phasing in APEX3 oder mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS [30]. Anschließend wurde die Struktur mit dem Programm SHELXL [30] verfeinert. Die graphische Darstellung von Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen Diamond [31] und POV-Ray [32].

3.2 Spektroskopie

Spektroskopie fasst jene analytischen Methoden zusammen, bei denen die Interaktion elektromagnetischer Strahlung mit der Materie untersucht und in einem Spektrum (Absorptionsintensität über Wellenlänge oder Frequenz) abgebildet wird [33]. Je nach Wellenlängenbereich der absorbierten Strahlung werden unterschiedliche Bereiche der Atome bzw. atomaren Strukturen angeregt, wodurch sich mit den einzelnen Methoden unterschiedliche Aussagen über die Probe treffen lassen. Im Folgenden werden die spektroskopischen Methoden umrissen, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen.

3.2.1 Infrarotspektroskopie

Der Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums umfasst Wellenlängen von 2500–20000 nm. Dies entspricht in Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$), der in der IR-Spektroskopie gebräuchlichen Einheit, Werten von 4000–500 cm^{-1} . In diesem Bereich werden Molekülschwingungen angeregt. Valenzschwingungen (ν) erfolgen entlang der Bindungsachse, Deformationsschwingungen (δ) senkrecht dazu. IR-aktiv sind jedoch nur asymmetrische Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls oder der Bindung ändert [33–35]. Abb. 3.5 verdeutlicht dies am Beispiel der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der BO_3^- - und BO_4^- -Einheit.

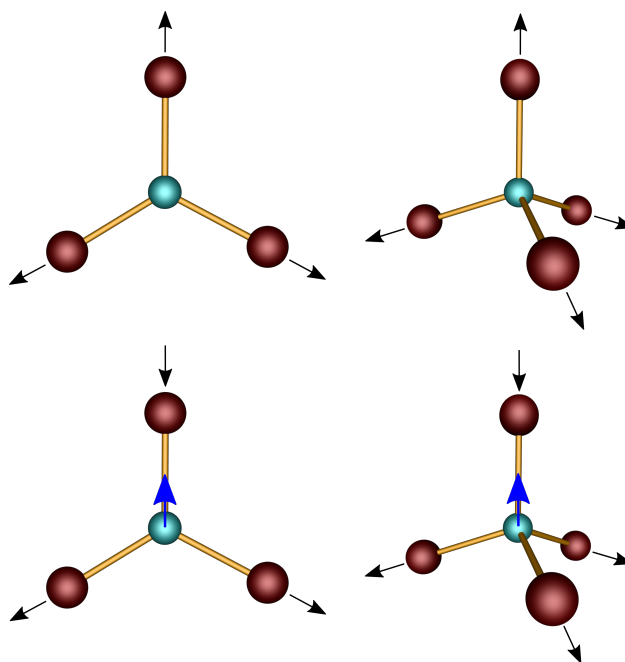


Abbildung 3.5: Veranschaulichung der symmetrischen (oben) und asymmetrischen (unten) Valenzschwingungen der BO_3^- - und BO_4^- -Einheit. Nur bei den asymmetrischen Schwingungen ändert sich das Dipolmoment (blauer Pfeil).

Gemessen wird üblicherweise die Transmission in % in Abhängigkeit von der Wellenzahl der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung. Das resultierende Spektrum kann mit Vergleichsmessungen, Literaturwerten (z.B. *Weidlein et al.* [36–38]) oder Werten aus quantenchemischen Rechnungen ausgewertet und die einzelnen Banden charakteristischen Schwingungen einzelner Atomgruppen zugeordnet werden.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Festkörperproben in ATR-Technik (**A**ttenuated **T**otal **R**eflexion) vermessen. Die Spektren wurden an einem Bruker EQUINOX 55 FT-IR-Spektrometer mit Platinum ATR Einheit im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Messung und Auswertung erfolgte mit den Programmen OPUS [39] und OriginPro [23]. Die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Molekülschwingungen erfolgte anhand der aus DFT-Rechnungen (vgl. Abschnitt 3.4.3) erhaltenen Daten sowie durch Vergleich mit Literaturwerten.

3.2.2 Ramanspektroskopie

Eine sinnvolle Ergänzung zur IR-Spektroskopie ist die Ramanspektroskopie. Dabei werden nicht Absorptionsprozesse beobachtet sondern die inelastische Streuung von Photonen an den Valenzelektronen der Verbindung. Die dadurch induzierte Polarisierung erzeugt die Emission einer Dipol-Streustahlung im IR-Bereich (sog. Raman-Linien) [33, 40]. Die Abweichung deren Frequenz von der des anregenden Lichts (üblicherweise im UV-Vis-Bereich) korreliert wiederum mit der Schwingungs- bzw. Rotationsfrequenz einzelner Atomgruppen in der Verbindung. Abb. 3.6 veranschaulicht den Ursprung des Ramanspektrums. Die Probe wird mit sichtbarem Licht (sog. Rayleigh-Linie, $\tilde{\nu}_0$) angeregt. Durch die Addition bzw. Subtraktion der Schwingungsenergien entstehen die Anti-Stokes- und Stokes-Linien. Letztere sind zwar um mehrere Größenordnungen kleiner als das anregende Licht, jedoch deutlich stärker als die Anti-Stokes-Linien und stellen somit das eigentliche Spektrum dar.

Somit können auch Schwingungen analysiert werden, bei denen sich das Dipolmoment der gesamten Atomgruppe nicht ändert. Ein weiterer Vorteil gegenüber der IR-Spektroskopie ist die geringe Linienbreite bei Festkörperspektren. Aufgrund der geringen Intensität der Stokes-Linien im Verhältnis zur Anregungsstrahlung werden Laser als Anregungs-Lichtquellen benötigt [33, 40].

Die in dieser Arbeit gezeigten Ramanspektren wurden an einem DXR Ramanmikroskop (Fa. Thermo Scientific, 10–50-fache Vergrößerung) mit einem 532 nm Laser mit bis zu 10 mW Leistung aufgenommen. Im Bereich $1800\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ wurde ein hochauflösendes Gitter ($1800\text{ Linien mm}^{-1}$) mit einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} genutzt. Der Untergrund einiger Spektren wurde durch manuelle Subtraktion einer Geraden korrigiert. Die Messungen wurden mit dem Programm OMNIC [41] durchgeführt, die Darstellung der Spektren erfolgte mit OriginPro [23]. Die Auswertung bzw. Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Molekülschwingungen erfolgte anhand der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten sowie durch Vergleich mit Literaturwerten.

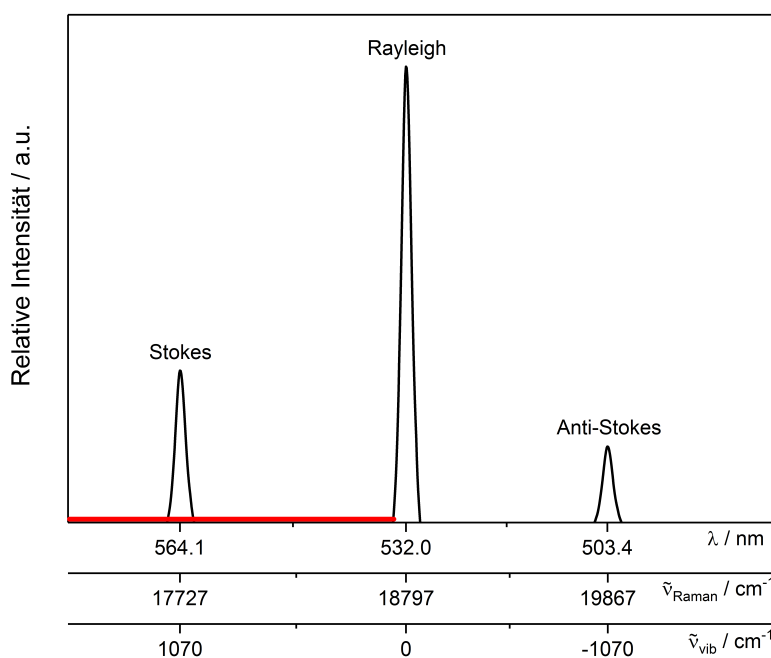


Abbildung 3.6: Veranschaulichung des Raman-Effekts am Beispiel der $\nu_s(\text{BN}_2)$ Bande in $\text{LiMg}[\text{BN}_2]$ bei 1070 cm^{-1} unter Anregung mit einem 532 nm Laser. $\tilde{\nu}_{\text{Raman}}$ entspricht der Wellenlänge λ in Wellenzahlen; $\tilde{\nu}_{\text{vib}} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{Raman}}$. Die rote Linie symbolisiert den Bereich, den das üblicherweise dargestellte Ramanspektrum umfasst.

3.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Ein zentraler Aspekt dieser Arbeit sind kovalente Bor-Fluor-Bindungen in Fluoroxoboraten (Kapitel 8). Da diese bei der röntgenografischen Strukturaufklärung (Abschnitt 3.1.2) nicht eindeutig von Bor-Sauerstoff-Bindungen unterschieden werden können, wird der Nachweis mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie geführt. Die Messungen wurden von Prof. Dr. Leo van Wüllen, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg, durchgeführt und ausgewertet.

In der Kernspinresonanzspektroskopie wird das Verhalten des Kernspins unter zeitlicher Veränderung eines elektromagnetischen Feldes im Radiofrequenzbereich untersucht. Die Methode ist elementspezifisch und eignet sich nur für Atomkerne mit einem Kernspin ungleich null. In einem starken homogenen Magnetfeld B_0 wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben. Die sich ausbildende Magnetisierung der Probe wird durch elektromagnetische Strahlung gezielt beeinflusst und das Resonanzverhalten des Kerns gemessen. Dieses wird vor allem von der chemischen Umgebung des Kerns beeinflusst, wodurch sich Rückschlüsse auf diese ziehen lassen [42–44].

Während NMR-Spektren flüssiger bzw. gelöster Proben meist scharfe Peaks aufweisen führt die Anisotropie der chemischen Verschiebung und Spin-Spin (J) Kopplung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu stark verbreiterten Banden. Die MAS-Technik (*Magic Angle Spinning*) eliminiert durch die schnelle Rotation der Probe um den „magischen Winkel“ von $54,74^\circ$ relativ zu B_0 die Anisotropie und reduziert das Spektrum im Idealfall auf das schmale Signal der isotropen chemischen Verschiebung sowie Rotationsseitenbanden im Abstand der Proben-Rotationsfrequenz [43].

Durch die Charakterisierung der dipolaren Kopplung zweier heteronuklearer Kerne mit

der **Rotational Echo Double Resonance** (REDOR) Technik lassen sich interatomare Abstände bestimmen [45]. Im Fall besonders starker Kopplung (z.B. kovalente B–F-Bindungen) ist der relevante Messbereich oft experimentell nicht zugänglich. Hier hilft die **Constant-Time** (CT)-REDOR Technik, welche durch Variation der Lage (Abb. 3.7) oder Breite des *dephasing* π -Pulses die Charakterisierung der dipolaren Kopplung ermöglicht [46, 47].

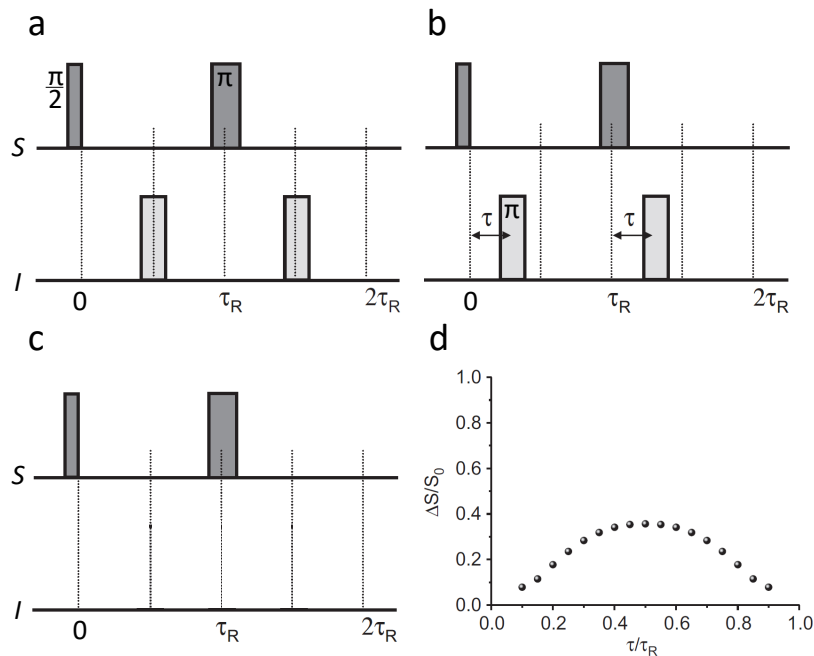


Abbildung 3.7: Pulssequenzen zur Aufnahme des REDOR-Signals (a), CT-REDOR-Signals (b) und der Referenz-Intensität S_0 (c). Aus den einzelnen CT-REDOR-Messungen ergibt sich eine Kurve (d), aus deren Fit der Abstand der beteiligten Kerne bestimmt werden kann [46].

Die Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Varian VNMRs 500 NMR-Spektrometer mit einem Varian 1.6 mm T³ MAS NMR-Rotor und Rotationsfrequenzen von 20 kHz bzw. 30 kHz aufgenommen.

3.2.4 UV-Vis-Spektroskopie

Der UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums umfasst Wellenlängen von 200–420 nm (UV) sowie 420–780 nm (Vis) [33]. Absorption in diesem Bereich führt zur Anregung der Valenzelektronen in energetisch höher liegende Orbitale. An Festkörpern wird üblicherweise die Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Dabei wird die Intensität der von der Probe reflektierten Strahlung mit der Intensität des eingestrahlten Lichts verglichen (Abb. 3.8). Somit lassen sich mittels UV-Vis-Spektroskopie die Wellenlängenbereiche bestimmen, in denen eine Verbindung optisch angeregt werden kann bzw. transparent ist [48].

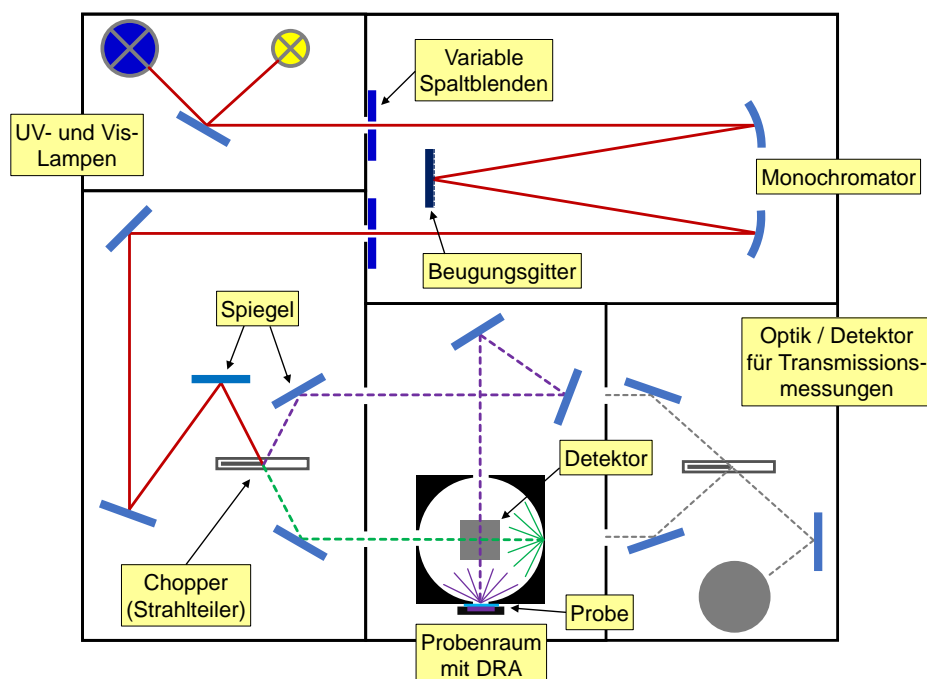


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des verwendeten UV-Vis-Spektrometers. Das monochromatische Licht wird durch einen Chopper in den Proben-Lichtstrahl (violett) und den Referenzstrahl (grün) aufgeteilt. Zur Bestimmung der Reflexion intransparenter Proben wird ein *Diffuse Reflectance Accessory* (DRA) eingesetzt. Dabei wird in einer Integrationskugel mit integriertem Detektor (grau) der Anteil der von der Probe bzw. einem Weißstandard reflektierten Strahlung gemessen.

Die in dieser Arbeit gezeigten UV-Vis-Spektren wurden an einem Varian Cary 300 UV-Vis-Spektrometer im Bereich 200–800 nm oder an einem PerkinElmer Lambda 750S im Bereich 200–2000 nm aufgenommen. Die Messungen wurden mit den Programmen Varian Cary WinUV Scan [49] bzw. PerkinElmer UV WinLab durchgeführt. Die Darstellung der Spektren erfolgte mit OriginPro [23].

3.2.5 Fluoreszenzspektroskopie

Während in der UV-Vis-Spektroskopie ausschließlich Absorptionsvorgänge beobachtet werden, beschäftigt sich die Fluoreszenzspektroskopie mit Emissionsprozessen im selben spektralen Bereich (200–800 nm). Nachdem die Valenzelektronen durch Absorption (A) elektromagnetischer Strahlung angeregt wurden, relaxieren sie über verschiedene Mechanismen zurück in den Grundzustand S_0 (Abb. 3.9). In der Fluoreszenzspektroskopie liegt der Fokus auf dem relativ schnellen (10^6 – 10^9 s $^{-1}$) Prozess der Fluoreszenz (F) [33, 50].

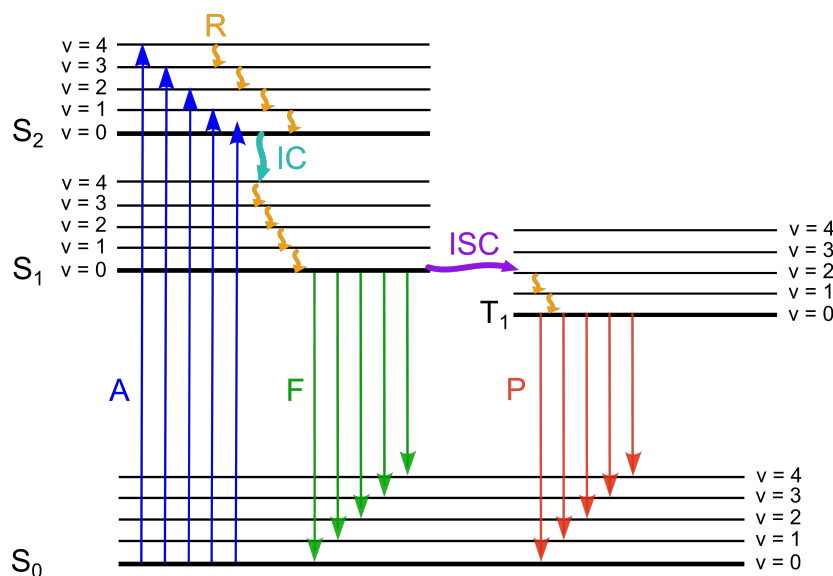


Abbildung 3.9: Jablonski-Diagramm; S_0 : Grundzustand; S_1/S_2 : angeregte Singulett-Zustände; ν : Schwingungszustände; T_1 : angeregter Triplett-Zustand; A: Absorption; F: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz; R: strahlungslose Relaxation; IC: *Internal Conversion* (strahlungslos); ISC: *Intersystem Crossing* (strahlungslos). In Anlehnung an [33, 50, 51].

Zur Messung eines Emissionsspektrums wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt (Anregung, wahlweise mit der Wellenlänge des Maximums im Anregungsspektrum) und die Intensität des von der Probe emittierten Lichtes wellenlängenabhängig detektiert (Abb. 3.10). Umgekehrt wird zur Aufnahme eines Anregungsspektrums die Intensität der Emissionswellenlänge (fix, wahlweise das Maximum des Emissionsspektrums) in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge gemessen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Fluoreszenzspektren wurden an einem Horiba FluoroMax-4 Fluoreszenzspektrometer im Bereich 200–800 nm aufgenommen. Die Messungen wurden mit dem Programm FluorEssence [52] durchgeführt. Die Darstellung der Spektren erfolgte mit OriginPro [23].

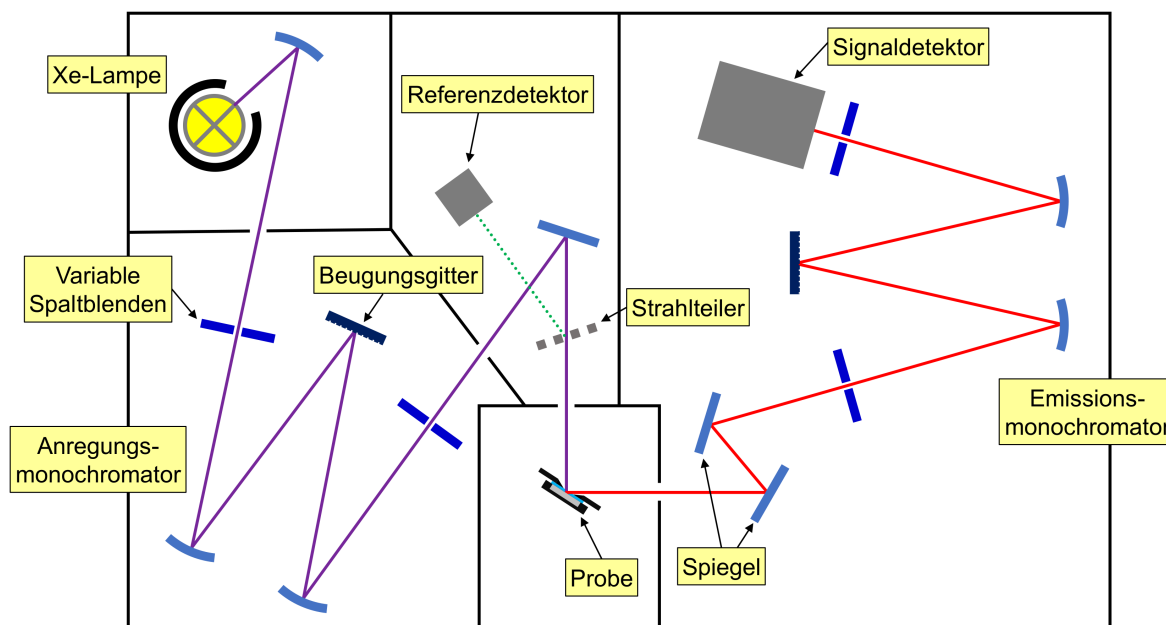


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des verwendeten Fluoreszenzspektrometers. Aus dem Lampenspektrum wird im Anregungsmonochromator eine Wellenlänge herausgefiltert und auf die Probe (grau) gelenkt (violetter Strahl). Das von der Probe emittierte Licht (roter Strahl) wird wellenlängenabhängig (Emissionsmonochromator) detektiert. Mittels Strahlteiler und Referenzdetektor kann eine Korrektur des Lampenspektrums erfolgen.

3.2.6 Abschätzung der SHG-Aktivität

Für die umfängliche Bestimmung der nichtlinear-optischen (NLO) Eigenschaften einer Verbindung werden ausreichend große Einkristalle mit geringen Defekten benötigt. Da diese bei neuen Materialien oft zunächst nicht vorliegen und nur mit großem Aufwand hergestellt werden können, entwickelten *Kurtz* und *Perry* [53] eine Methode um an Pulverproben entscheiden zu können ob eine Verbindung überhaupt nichtlinear-optische Effekte zeigt. Verbindungen, die in einer nichtzentrosymmetrischen Kristallstruktur bzw. Raumgruppe kristallisieren, zeigen häufig Frequenzverdoppelung (*Second Harmonic Generation*, SHG). Daher wurden die entsprechenden, in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen von Prof. Dr. Björn Winkler, Arbeitsgruppe Kristallographie/Mineralogie am Institut für Geowissenschaften der Universität Frankfurt auf ihre SHG-Aktivität untersucht. Dazu wurden die Pulverproben auf einem transparenten, SHG-inaktiven Klebeband fixiert und mit einem über eine Güteschaltung gepulsten Nd:YLF Lasersystem (Quantronix Falcon 217D, Wellenlänge 1054 nm, Pulsrate 1 kHz, Pulsweite 130 ns) belichtet. Die Anregungsstrahlung wurde anschließend durch Filter von der in der Probe erzeugten, frequenzverdoppelten Strahlung mit einer Wellenlänge von 527 nm getrennt und deren Intensität über einen Photomultiplier und einen Photonen-zähler vermessen. Zwischen den einzelnen Pulsen wurde die Hintergrundstrahlung gemessen.[54] Zur Abschätzung der SHG-Aktivität der neuen Verbindungen wurden jeweils Referenzverbindungen wie Quarz ($\alpha\text{-SiO}_2$), Korund (Al_2O_3 , zentrosymmetrisch), Bariumtitanat (BaTiO_3) und KDP (KH_2PO_4) vermessen.

3.3 Thermische Analyse

Thermische Analyse umfasst diejenigen Methoden bei denen Eigenschaften bzw. Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden [48]. In dieser Arbeit kam sowohl die Thermogravimetrische Analyse (TGA) als auch die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calourimetry*) zum Einsatz. Diese Methoden eignen sich im Kontext dieser Arbeit nicht nur zur Charakterisierung neuer Verbindungen, sondern insbesondere auch zur Syntheseoptimierung bzw. Entwicklung von Synthesestrategien, um neue Verbindungen zugänglich zu machen. Dabei sind sie insbesondere für die Verbindungsklasse der Fluorooxoborate (Kapitel 8) interessant, da sowohl Reaktionen im offenen System (z.B. das Abdampfen von BF_3 in der TGA) als auch im geschlossenen System (z.B. Festkörperreaktionen in Silicaglasampullen bzw. Niederdruck-DSC-Tiegeln) *in situ* beobachtet werden können.

3.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Probenmasse in Abhängigkeit von der Proben temperatur bzw. der Zeit gemessen. Somit lässt sich die thermische Stabilität von Verbindungen untersuchen und z.B. durch den Massenverlust der Anteil bzw. die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte abschätzen. Je nach Wahl des Spülgases lassen sich auch oxidative Vorgänge beobachten und so weitere Schlüsse auf die Eigenschaften der Probe ziehen (Abschnitt 6.5). Ein möglicher Aufbau eines Instruments zur Aufnahme von TGA-Kurven ist in Abb. 3.11 dargestellt.

TGA-Kurven wurden im Bereich 25–950 °C an einer TA Instruments Q500 TGA aufgenommen. Als Analyse gas standen N_2 und synthetische Luft (20 % O_2 /80 % N_2) mit Flussraten von 100 ml·min⁻¹ zur Verfügung. Die Messungen wurden in Korundtiegeln mit Heizraten von 5–10 °C·min⁻¹ durchgeführt.

Messungen im Bereich 25–1400 °C wurden an einer Netzsch STA 409 PC Luxx in Korundkelchen durchgeführt. Hier standen N_2 , Ar und synthetische Luft (20 % O_2 /80 % N_2) mit Flussraten von je 50 ml·min⁻¹ zur Verfügung. Die Heizraten lagen ebenfalls im Bereich von 5–10 °C·min⁻¹.

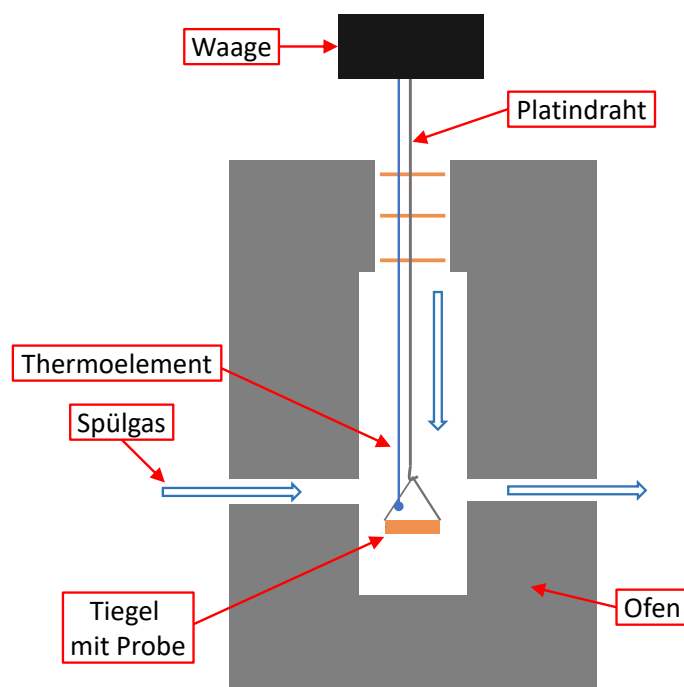


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau eines TGA-Instruments am Beispiel der Q500 TGA.

3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Im Gegensatz zur TGA ist das DSC-Signal einer Probe nicht zwingend mit einer Massenänderung verknüpft. Es lassen sich sowohl exotherme wie auch endotherme Vorgänge wie Schmelzen, Verdampfen, Kristallisieren, Glasübergänge, Phasenumwandlungen und auch Reaktionen charakterisieren. Dazu wird im Falle der hier genutzten dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (*Heat Flow DSC*) jeweils die Temperatur der Probe sowie einer Referenz (identischer, leerer Tiegel) gemessen, während beide in einem Ofen dem selben Temperaturprogramm unterworfen werden. In Abb. 3.12 ist der schematische Aufbau der verwendeten DSC-Zelle dargestellt. Ereignet sich in der Probe ein exothermer oder endothermer Vorgang, so unterscheidet sich die an der Probe gemessene Temperatur von jener der Referenz. Aus der Differenz ergibt sich das DSC-Signal, der sogenannte *Heat Flow* [55].

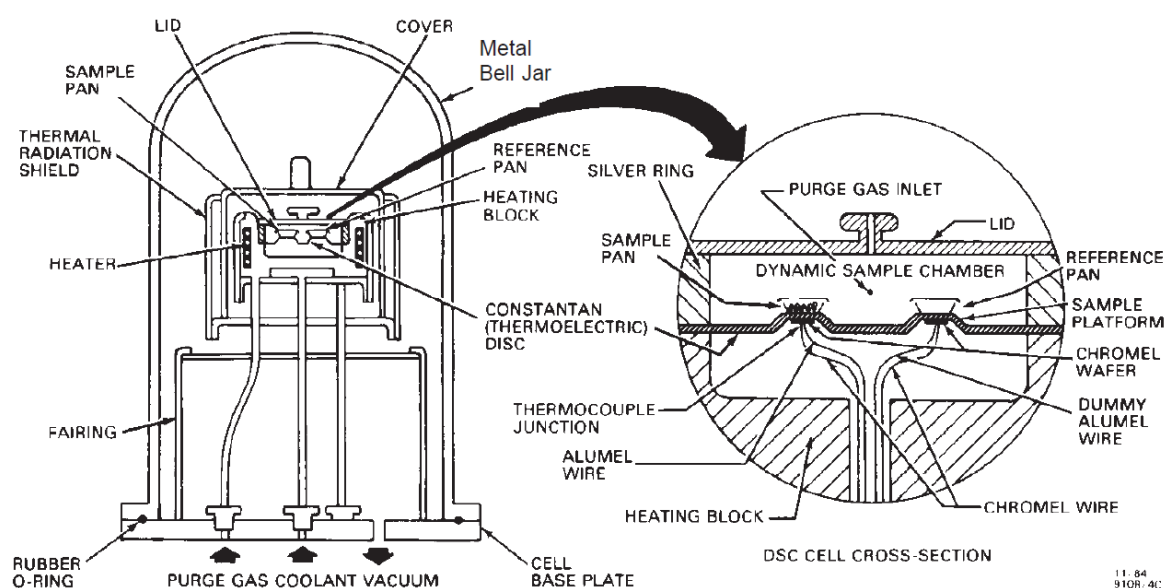


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau der verwendeten DSC-Zelle [56].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine TA Instruments DSC 2920 wieder in Betrieb genommen. Nach mehrmaligem Ausheizen unter synthetischer Luft (bis 450 °C) und N₂ (bis 725 °C) wurde eine Basislinienkorrektur sowie eine Temperaturkalibrierung im Bereich 70–420 °C durchgeführt. Dabei dienten Biphenyl ($T_M = 68.93\text{ °C}$), Indium ($T_M = 156.598\text{ °C}$), Zinn ($T_M = 231.928\text{ °C}$), Bismuth ($T_M = 271.402\text{ °C}$) und Zink ($T_M = 419.527\text{ °C}$) als Referenzverbindungen. Im Messbetrieb wurde die DSC mit einer Flussrate von 50 ml·min⁻¹ N₂ und Heizraten von 1–20 °C·min⁻¹ betrieben. Als Tiegel kamen Netzsch Standard-Aluminium-Tiegel mit gelochtem Deckel für Messungen im offenen System sowie Netzsch Niederdrucktiegel für Messungen im geschlossenen System zum Einsatz. Die maximale Messtemperatur wurde durch das Tiegelmaterial auf 600 °C beschränkt. Die Messungen wurden mit dem Programm Thermal Advantage [57] durchgeführt und mit dem Programm Universal Analysis 2000 [58] ausgewertet. Die Darstellung der DSC-Kurven erfolgte mit OriginPro [23] mit nach oben zeigenden exothermen Signalen.

3.4 Rechenmethoden

3.4.1 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Die in dieser Arbeit durchgeführten gitterenergetischen Rechnungen beruhen auf dem MAPLE-Konzept (***M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy*) [59–61]. Ausgehend von der Ladung und Lage einzelner Ionen in der Kristallstruktur (Koordinationsumgebung) werden partielle Madelungfaktoren berechnet, deren Summe die Gitterenergie der betrachteten Verbindung widerspiegelt. Durch den Vergleich mit MAPLE-Werten bekannter, gut charakterisierter binärer Referenzverbindungen kann so die elektrostatische Konsistenz einer neuen Struktur verifiziert werden. Dabei gilt eine Abweichung von 1 % als Grenzwert. Unterscheiden sich die betrachteten Verbindungen jedoch stark in ihren Bindungseigenschaften können auch größere Abweichungen auftreten.

Das MAPLE-Programm berechnet auch für jedes Atom eine effektive Koordinationszahl ECoN [62]. Diese setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der Liganden zusammen. Anhand dieser kann entschieden werden welche Liganden zur Koordinationsumgebung eines Zentralatoms beitragen bzw. welche nicht mehr signifikant dazu beitragen.

3.4.2 Berechnung der Tetraederabweichung

Um z.B. die Auswirkung einer formalen Substitution von Sauerstoff durch Fluor (z.B. $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3\text{F}$) auf die Tetraedersymmetrie quantifizieren zu können, wurde die Abweichung von der idealen Symmetrie nach der Methode von *Balić-Žunić* und *Makovicky* berechnet [63, 64]. Dazu wird zunächst über eine *least-squares* Verfeinerung der äquidistante Mittelpunkt zu den vier Liganden ermittelt und mit diesem das Volumen des idealen Tetraeders berechnet. Dieses wird in Relation zum Volumen des aus den vier Liganden aufgespannten Körpers gesetzt. Die *Distortion Percentage* v berechnet sich somit nach Gleichung 3.2.

$$v(\%) = \frac{V_i - V_r}{V_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Dabei gilt $v > 0$, da das Volumen des idealen Polyeders V_i immer größer als das Volumen des realen Polyeders V_r ist [64].

3.4.3 Quantenchemische Rechnungen

Um die Strukturen und Eigenschaften chemischer Verbindungen quantenmechanisch zu charakterisieren, muss die Schrödinger-Gleichung (Gleichung 3.3) gelöst werden. Dies ist für mehratomige Systeme nur mithilfe diverser Näherungen (z.B. LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*) und enormer Rechenleistung möglich.

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

\mathcal{H} : Hamilton-Operator, Ψ : Wellenfunktion, E : Energie. Zur Beschreibung kristalliner Festkörper ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [65] die gängigste Methode. Die Strukturoptimierung erfolgt dabei durch das iterative Minimieren der Kräfte zwischen zwei Atomkernen. Für diese Arbeit war insbesondere die Berechnung der IR- bzw. Ramanmoden interessant, um die experimentell erhaltenen Spektren interpretieren zu können. Weiterhin lassen sich mittels DFT die elektronische Struktur und daraus ableitbare Eigenschaften beschreiben.

Die quantenchemischen Rechnungen an den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden von Dr. Florian Pielnhöfer, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, mit dem Programm CRYSTAL09 [66] ausgeführt. Die Visualisierung der Atomschwingungen erfolgte mit dem Programm J-ICE [67].

4 Wolframate

4.1 $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$

Nachdem $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ bereits 1955 erwähnt wurde [68], bestätigten *Kovba et al.* 1973 die Existenz der Erdalkali-Wolframate $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ [69]. Kurz darauf beschrieben die selben Autoren die beiden Verbindungen als isostrukturell und gaben deren Zellparameter sowie, basierend auf Laue-Aufnahmen von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ -Einkristallen, als mögliche Raumgruppen $Pnma$ und $Pna2_1$ an [70]. Außerdem indizierten sie das Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und schlugen vor, dass die Struktur offensichtlich aus „infinite chains of tungsten-oxygen octahedra connected by their vertices“ bestehen müsse. Erst 1985 lösten *Kovba et al.* [71] die Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pnma$ mittels Röntgeneinkristalldiffraktion. Die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ wurden von *Poloznikova et al.* [72] beschrieben. Die potentielle Anwendung von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ als NO_x -Sensor wurde von *Kwak et al.* [73] untersucht.

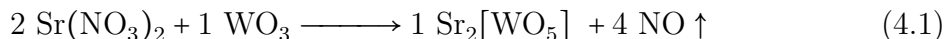
$\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ wurde von *Gateshki und Igartua* [74] als Nebenphase in Sr_2MWO_6 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) beobachtet und in die Rietveld-Verfeinerung mit aufgenommen. Dazu untersuchten sie die Struktur von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ mittels Rietveld-Verfeinerung [75], wobei sie von dem von *Kovba et al.* [71] vorgeschlagenen Strukturmodell von $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$ [76] ausgingen. Dabei beobachteten sie bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $Pnma$ ungewöhnliche isotrope Auslenkungsparameter, welche sich bei Verfeinerung in der Raumgruppe $Pna2_1$ nur unwesentlich verbesserten. Auch *Ijdo et al.* [77] und *Keskar et al.* [78] veröffentlichten Strukturlösungen von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pnma$ auf Basis von Röntgenpulverdaten. Auch bei diesen Strukturlösungen deuten die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome, die im Verhältnis zu denen der Strontium- und Wolframatome auffällig groß sind, auf eine Inkonsistenz im Strukturmodell hin.

Obwohl $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ bereits lange bekannt sind, wurden die Verbindungen bisher lediglich mit Uran auf der Wolframposition dotiert. Dabei schließen *Blasse et al.* [79] aus den UV-Vis- und Fluoreszenzanregungsspektren, dass die Lumineszenz in diesem Fall nicht durch einen Energieübertrag vom Wolframat auf das Uran, sondern durch direkte Anregung der Uranatome ausgelöst wird.

In dieser Arbeit wurde die erste Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ anhand von Röntgeneinkristalldaten durchgeführt. Aus der Betrachtung der anisotropen Auslenkungsparameter ergibt sich der entscheidende Unterschied zwischen den vorgeschlagenen Raumgruppen $Pnma$ und $Pna2_1$, wodurch sich auch die ungewöhnlichen isotropen Auslenkungsparameter der bisherigen Strukturlösungen aus Pulverdaten erklären lassen. Vor diesem Hintergrund wurde auch die Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ nochmals detailliert überprüft. Außerdem wurden die Lumineszenzeigenschaften von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$ untersucht. Die Ergebnisse wurden in der *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [80] veröffentlicht.

4.1.1 Synthesen

Polykristallines $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ wurde aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und WO_3 gemäß Gleichung 4.1 dargestellt.



Da $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ die 2 : 1 Strichphase im Phasendiagramm $\text{SrO}-\text{WO}_3$ darstellt (Abb. 4.1), bilden sich schon bei geringer Abweichung des molaren Verhältnisses Mischphasen mit den 1 : 1 und 3 : 1 Phasen Sr_2WO_4 und Sr_3WO_6 . Zur Vermeidung dieser Nebenphasen wurde das Eduktverhältnis auf einen Wert von 2.095 : 1 optimiert. Die Edukte wurden eingewogen, in einem Achatmörser verrieben und anschließend im Ofen geglüht. Dazu kamen Platin- oder Korundtiegel zum Einsatz. Um ein einphasiges Produkt zu erhalten war ein zweistufiger Glühprozess mit zwischenzeitlichem Verreiben der Probe notwendig. Im ersten Schritt wurde das Eduktgemenge für 24 h bei 1100 °C gehalten, im zweiten Schritt für 12 h bei 1150 °C. Die Heiz- und Kühlraten betrugen jeweils 100 °C·h⁻¹. Aufgrund der Entstehung nitroser Gase im ersten Schritt wurde dieser entweder in einem Ofen im Abzug oder in einem Rohrofen unter Stickstofffluss mit Anschluss an ein Abluftsystem durchgeführt. Für den zweiten Schritt wurde die Probe zusätzlich zu einem Pellet verpresst. Die Phasenreinheit wurde röntgenografisch bestätigt (Abb. 4.2).

Polykristallines $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ konnte gemäß Gleichung 4.2 aus BaCO_3 und WO_3 dargestellt werden.



Die Edukte wurden im optimierten Verhältnis von 2.05 : 1 eingewogen, miteinander verrieben und in einem Korundtiegel für 12 h bei 1100 °C im Stickstofffluss geglüht. Nach dem Abkühlen wurde das Pulver verrieben, zu einem Pellet verpresst und nochmals für 24 h auf 1100 °C erhitzt. Die Heiz- und Kühlraten betrugen in beiden Schritten jeweils 100 °C·h⁻¹. Die Phasenreinheit wurde röntgenografisch bestätigt (Abb. 4.3).

Einkristalle von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ wurden aus der Reaktion von SrWO_4 mit SrF_2 im molaren Verhältnis 2 : 3 erhalten. Das Eduktgemenge wurde eingewogen, miteinander verrieben und im Platintiegel an Luft mit 100 °C·h⁻¹ auf 900 °C erhitzt; nach einer Haltezeit von 10 min wurde die Temperatur mit 5 °C·h⁻¹ auf 1200 °C erhöht, dort für 12 h gehalten und anschließend mit 100 °C·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Analog dazu wurden Einkristalle von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ aus BaWO_4 und BaF_2 erhalten. In diesem Fall wurde mit 100 °C·h⁻¹ auf 1000 °C erhitzt, dort für 24 h gehalten und anschließend mit 100 °C·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt.

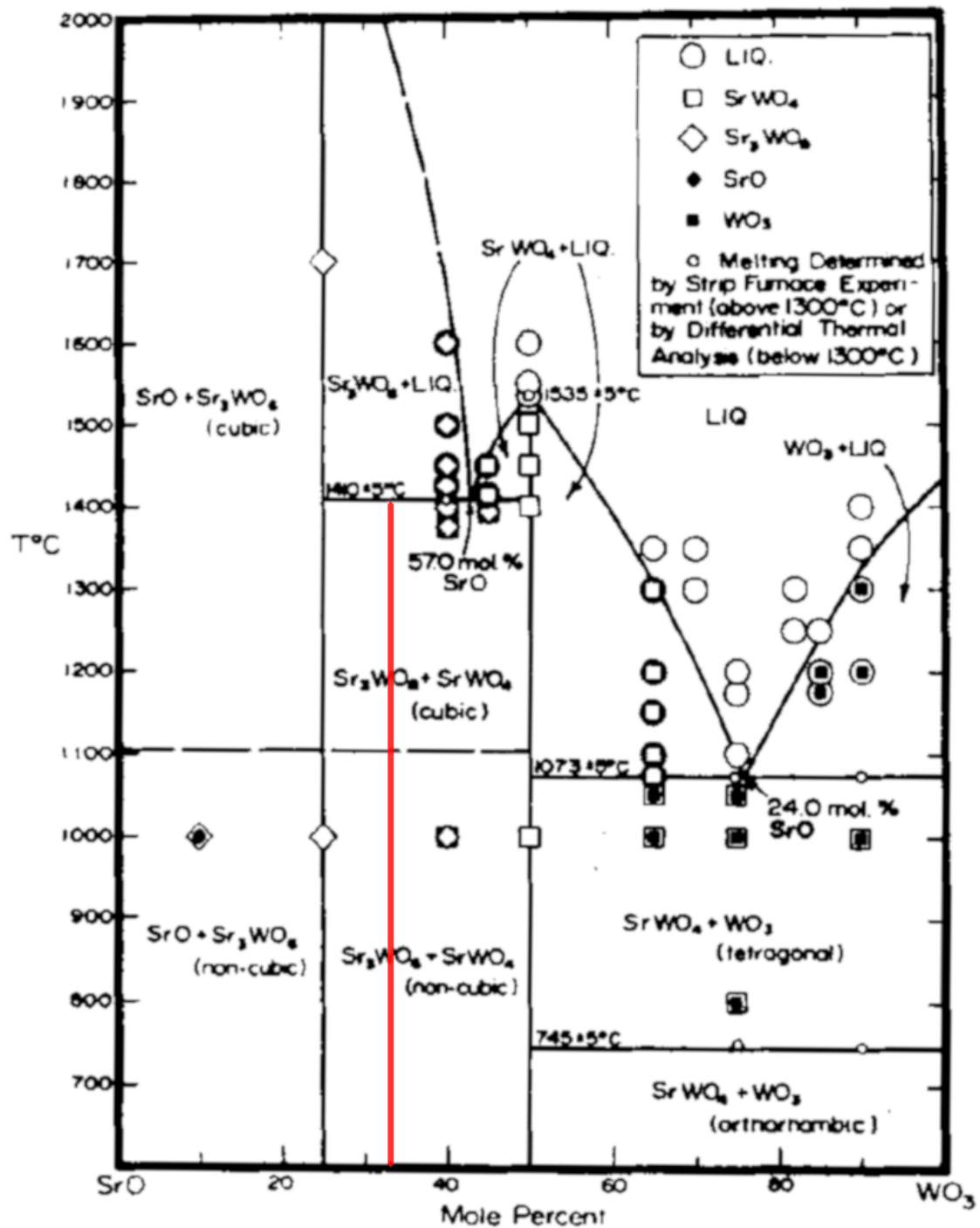


Abbildung 4.1: Das Phasendiagramm SrO–WO₃ nach *Chang et al.* [81]; die 2 : 1 Strichphase war in der Originalquelle nicht vorhanden und ist hier in rot eingezeichnet.

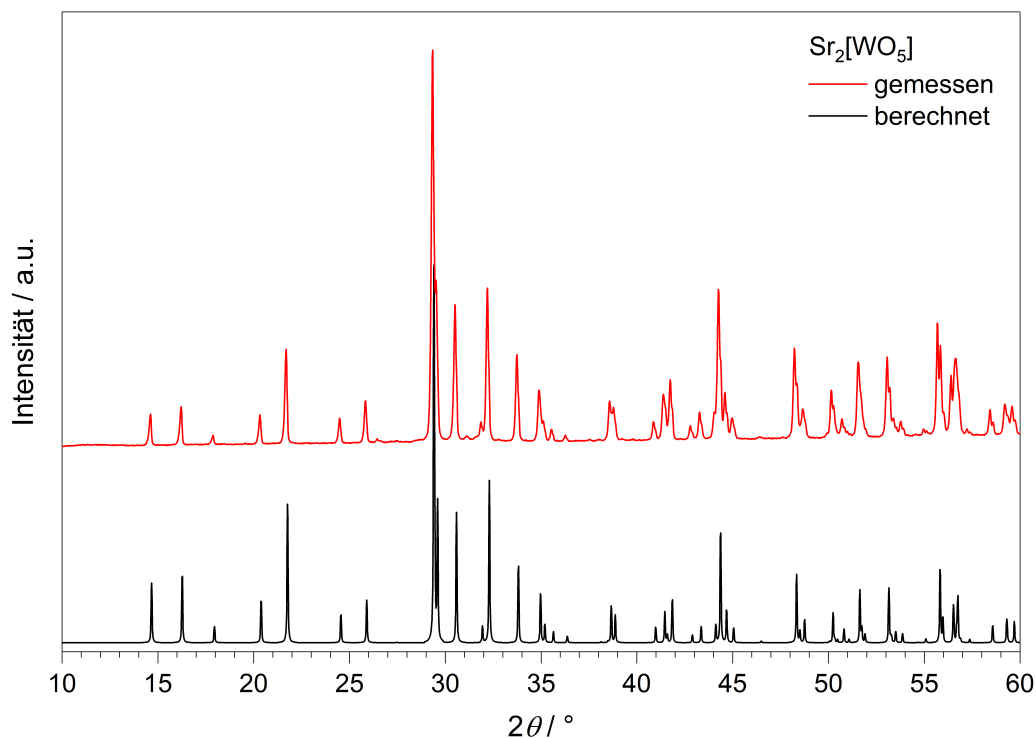


Abbildung 4.2: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; der schwache Reflex bei 31.1° deutet das Vorliegen eines geringen Anteils einer unbekannten Nebenphase an.

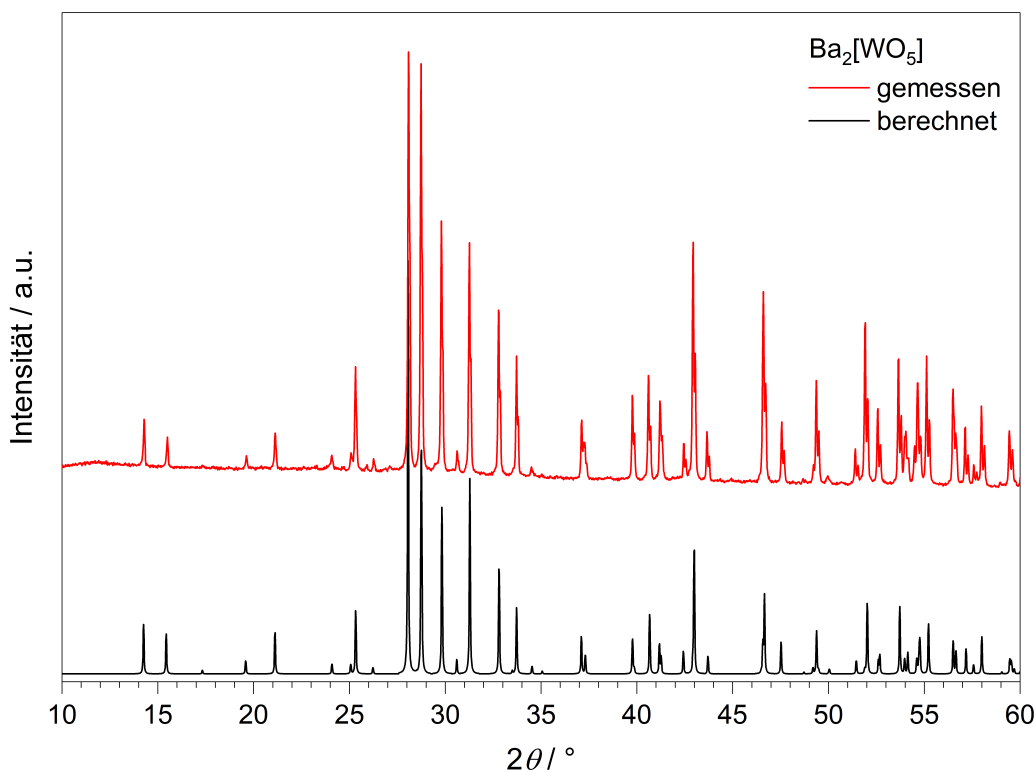


Abbildung 4.3: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; der schwache Reflex bei 25.9° deutet das Vorliegen eines geringen Anteils einer unbekannten Nebenphase an.

4.1.2 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ wurden unter einem optischen Polarisationsmikroskop ausgewählt, mit einem MicroMount aufgenommen und mit $25^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf -173°C gekühlt. Die Daten für die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer aufgenommen und jeweils eine Multi-Scan Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ wurde mittels Intrinsic Phasing in APEX3 [28] gelöst, bei $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ kamen Direkte Methoden im Programm SHELXS [30] zum Einsatz. Die Strukturverfeinerung unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atome wurde in beiden Fällen mit SHELXTL [30] durchgeführt.

Für $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ schlägt XPREP in Übereinstimmung mit den bisher veröffentlichten Strukturlösungen aus Pulverdaten [77, 78] die Raumgruppe $Pnma$ vor. Die in dieser Raumgruppe durchgeführte Strukturlösung führt zu sehr guten R -Werten von $R_1 = 0.0119$ und $wR_2 = 0.0213$. Jedoch weichen bei Einbeziehung anisotroper Auslenkungsparameter die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome auffällig von der Kugelsymmetrie ab und sind zigarrenförmig (Tabelle 4.1 und Abb. 4.4).

Tabelle 4.1: *Principal mean square atomic displacements* / \AA^2 in der Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pnma$. Δu gibt das Verhältnis der längsten zur kürzesten Achse an ($\Delta u = \frac{\langle u_x^2 \rangle}{\langle u_z^2 \rangle}$)

Atom	$\langle u_x^2 \rangle$	$\langle u_y^2 \rangle$	$\langle u_z^2 \rangle$	Δu
Sr1	0.0057	0.0044	0.0029	2.0
Sr2	0.0070	0.0036	0.0034	2.1
W1	0.0031	0.0028	0.0021	1.5
OB	0.0808	0.0057	0.0034	23.8
OT1	0.0408	0.0094	0.0032	12.8
OT2	0.0523	0.0044	0.0012	43.6
OT3	0.0715	0.0067	0.0031	23.1

Dies legt die Einführung von Splitpositionen nahe. In der Raumgruppe $Pnma$ spaltet in diesem Fall jedoch nur das Sauerstoffatom OT3 in zwei kristallografisch unterscheidbare Lagen auf, wohingegen die Splitlagen des verbrückenden Sauerstoffatoms OB sowie der terminalen Sauerstoffatome OT1 und OT2 durch Symmetrie generiert werden. Dies lässt sich durch Verwendung der niedrigersymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ und Einführung eines Zwillingsgesetzes beheben. So werden sinnvollere anisotrope Auslenkungsparameter (Tabelle 4.6) und Schwingungsellipsoide (Tabelle 4.2 und Abb. 4.6) der Sauerstoffatome erhalten. Der Anteil des Zwillings wurde auf einen Wert von $\text{BASF} = 0.49(3)$ verfeinert. Überstrukturreflexe wurden nicht beobachtet. Dies spricht dafür, dass die beiden Zwillingsdomänen zu ungefähr gleichen Teilen ungeordnet in der Struktur verteilt vorliegen. Im Weiteren wird die Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pna2_1$ diskutiert.

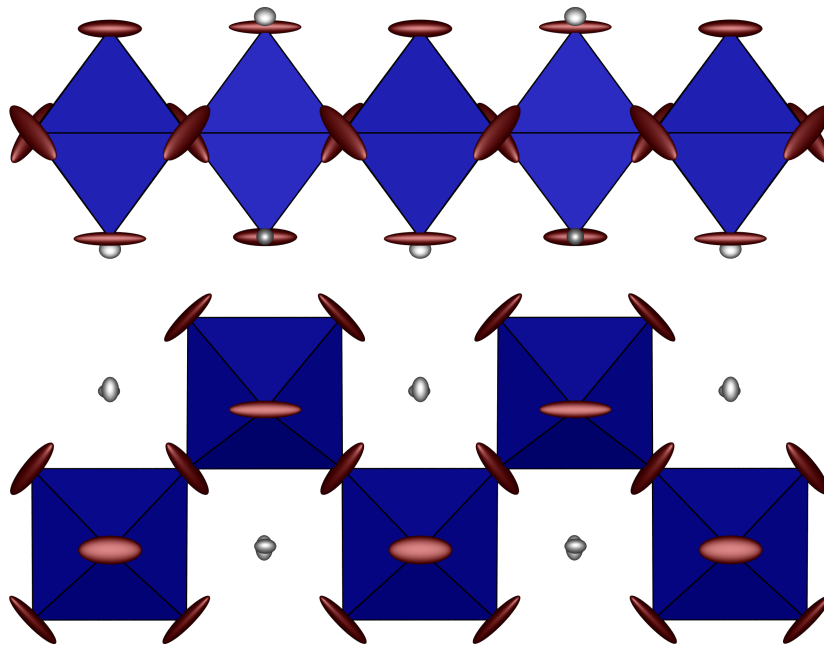


Abbildung 4.4: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der WO_6 -Ketten in der Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pnma$; Strontium grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt; die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome weisen eine verdächtige Zigarrenform auf.

Tabelle 4.2: *Principal mean square atomic displacements* / \AA^2 in der Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pna2_1$. Δu gibt das Verhältnis der längsten zur kürzesten Achse an ($\Delta u = \frac{\langle u_x^2 \rangle}{\langle u_z^2 \rangle}$)

Atom	$\langle u_x^2 \rangle$	$\langle u_y^2 \rangle$	$\langle u_z^2 \rangle$	Δu
Sr1	0.0053	0.0034	0.0018	2.9
Sr2	0.0066	0.0048	0.0007	9.4
W1	0.0027	0.0017	0.0015	1.8
O1	0.0115	0.0066	0.0045	2.6
O2	0.0116	0.0054	0.0046	2.5
O3	0.0116	0.0054	0.0046	2.5
O4	0.0116	0.0054	0.0046	2.5
O5	0.0116	0.0054	0.0046	2.5

Für Ba₂[WO₅] schlägt XPREP ebenfalls die Raumgruppe *Pnma* vor, die bereits bei der Strukturlösung aus Einkristalldaten von *Kovba et al.* [71] zum Einsatz kam. Vor dem Hintergrund der Erkenntnisse aus der Einkristallstrukturlösung von Sr₂[WO₅] schien mir eine Überprüfung der Ba₂[WO₅]-Struktur, die seinerzeit nur unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter gelöst wurde, sinnvoll. In diesem Fall geben die anisotropen Auslenkungsparameter (Tabelle 4.10) und Schwingungsellipsoide (Tabelle 4.3 und Abb. 4.10) jedoch keinen Anlass zur Wahl einer anderen Raumgruppe.

Tabelle 4.3: *Principal mean square atomic displacements* / Å² in der Strukturlösung von Ba₂[WO₅] in der Raumgruppe *Pnma*. Δu gibt das Verhältnis der längsten zur kürzesten Achse an ($\Delta u = \frac{\langle u_x^2 \rangle}{\langle u_z^2 \rangle}$)

Atom	$\langle u_x^2 \rangle$	$\langle u_y^2 \rangle$	$\langle u_z^2 \rangle$	Δu
Ba1	0.0038	0.0032	0.0024	1.6
Ba2	0.0044	0.0032	0.0030	1.5
W1	0.0026	0.0022	0.0018	1.4
OB	0.0065	0.0059	0.0034	1.9
OT1	0.0074	0.0064	0.0038	1.9
OT2	0.0070	0.0058	0.0028	2.5
OT3	0.0066	0.0056	0.0037	1.8

Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messungen und der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 4.4 (Sr₂[WO₅]) und 4.8 (Ba₂[WO₅]) zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4.5–4.7 (Sr₂[WO₅]) und 4.9–4.11 (Ba₂[WO₅]) aufgelistet.

Tabelle 4.4: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	439.09
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
a / \AA	7.2457(3)
b / \AA	10.8867(5)
c / \AA	5.5391(3)
Zellvolumen / \AA^3	436.93(4)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.675
Kristallgröße / mm^3	$0.020 \times 0.015 \times 0.010$
Kristallform	Block
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	50.500
$F(000)$	760
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung $ \lambda$ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	100(2)
Indexbereich $h k l$	± 14 ± 21 ± 10
Messbereich / $^\circ$	$2.811 \leq \theta \leq 44.994$
gemessene Reflexintensitäten	40652
symmetrieunabhängige Reflexe	3587
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	2878
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.5536 / 0.7489
R_{int}	0.067
verfeinerte Parameter Restraints	56 1
Zwillingsverfeinerung BASF	(1 0 0)(0 1 0)(0 0 -1) 0.49(3)
R_σ	0.045
R_1 (alle Daten)	0.050
wR_2 (alle Daten)	0.046
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0177P)^2 + 0.7658P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.072
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.96 / 3.61

Tabelle 4.5: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sr1	4a	0.51487(5)	0.78129(3)	0.5008(4)	0.00351(6)
Sr2	4a	0.81555(5)	0.08484(3)	0.4995(5)	0.00403(6)
W1	4a	0.81321(2)	0.43426(2)	0.49957(12)	0.00198(3)
O1	4a	0.9737(6)	0.5057(6)	0.7676(12)	0.0075(8)
O2	4a	0.9603(4)	0.2953(3)	0.5277(9)	0.0072(4)
O3	4a	0.7253(5)	0.6026(3)	0.5312(8)	0.0072(4)
O4	4a	0.6413(6)	0.3938(4)	0.7280(9)	0.0072(4)
O5	4a	0.6888(6)	0.3820(4)	0.2335(9)	0.0072(4)

Tabelle 4.6: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1	0.00315(11)	0.00280(12)	0.00459(13)	-0.0003(7)	0.0012(6)	0.00072(9)
Sr2	0.00591(12)	0.00349(13)	0.00268(13)	0.0020(8)	0.0006(6)	-0.00144(10)
W1	0.00224(5)	0.00155(5)	0.00216(5)	0.0002(3)	-0.0005(3)	-0.00018(4)
O1	0.010(2)	0.0075(17)	0.006(2)	0.0003(15)	-0.0022(18)	-0.0021(19)
O2	0.0054(7)	0.0050(7)	0.0112(11)	-0.0015(7)	-0.0004(6)	0.0000(5)
O3	0.0054(7)	0.0050(7)	0.0112(11)	-0.0015(7)	-0.0004(6)	0.0000(5)
O4	0.0054(7)	0.0050(7)	0.0112(11)	-0.0015(7)	-0.0004(6)	0.0000(5)
O5	0.0054(7)	0.0050(7)	0.0112(11)	-0.0015(7)	-0.0004(6)	0.0000(5)

Tabelle 4.7: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	\varnothing / \AA
Sr1–O	} jeweils 10	2.455(3)–3.161(5)	2.72(20)
Sr2–O		2.525(3)–3.101(5)	2.76(21)
W1–O1 (2×)	} 6	2.040(7)–2.112(7)	} 1.93(11)
W1–O2		1.858(3)	
W1–O3		1.948(3)	
W1–O4		1.829(5)	
W1–O5		1.819(5)	
Atome	Winkel / $^\circ$		\varnothing / $^\circ$
O–W1–O ^{a)}	76.3(2)–101.82(19)		89.8(7.1)
O–W1–O ^{b)}	161.17(17)–173.2(2)		169.0(5.5)
W–O _{br} –W	167.8(2)		

^{a)}: benachbarte Sauerstoffatome; ^{b)}: gegenüberliegende Sauerstoffatome;O_{br}: verbrückendes Sauerstoffatom

Tabelle 4.8: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Ba₂[WO₅]; Standardabweichungen in Klammern

Formel	Ba ₂ [WO ₅]
Molmasse / g·mol ⁻¹	538.53
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i> / Å	7.3828(2)
<i>b</i> / Å	5.71420(10)
<i>c</i> / Å	11.4701(3)
Zellvolumen / Å ³	483.89(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / g·cm ⁻³	7.392
Kristallgröße / mm ³	0.125 × 0.035 × 0.015
Kristallform	Block
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	39.730
F(000)	904
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / Å	Mo- <i>K</i> _α 0.71073
Temperatur / K	100(2)
Indexbereich <i>h</i> <i>k</i> <i>l</i>	±11 -9/+8 ±18
Messbereich / °	3.282 ≤ θ ≤ 34.988
gemessene Reflexintensitäten	9769
symmetrieunabhängige Reflexe	1142
davon beobachtete Reflexe (<i>I</i> > 2σ)	1118
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.3802 / 0.7503
<i>R</i> _{int}	0.029
verfeinerte Parameter Restraints	47 0
<i>R</i> _σ	0.019
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.015
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.028
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0076P)^2 + 0.8602P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.250
Restelektronendichte min./max. / e ⁻ ·Å ⁻³	-2.40 / 1.05

Tabelle 4.9: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Ba1	4c	0.47939(2)	$1/4$	0.28565(2)	0.00315(4)
Ba2	4c	0.82280(2)	$3/4$	0.41598(2)	0.00353(4)
W1	4c	0.67863(2)	$1/4$	0.56682(2)	0.00218(4)
OB	4a	$1/2$	0	$1/2$	0.0053(4)
OT1	4c	0.5248(3)	$1/4$	0.6953(2)	0.0059(4)
OT2	4c	0.7777(3)	$1/4$	0.4097(2)	0.0052(4)
OT3	8d	0.8235(2)	0.4911(3)	0.61608(15)	0.0053(3)

Tabelle 4.10: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.00301(7)	0.00378(8)	0.00266(7)	0	-0.00034(5)	0
Ba2	0.00407(8)	0.00324(8)	0.00329(7)	0	0.00061(5)	0
W1	0.00215(6)	0.00256(6)	0.00183(5)	0	-0.00011(3)	0
OB	0.0045(9)	0.0057(9)	0.0057(9)	-0.0006(8)	-0.0006(7)	-0.0013(7)
OT1	0.0055(9)	0.0064(10)	0.0057(9)	0	0.0018(7)	0
OT2	0.0044(9)	0.0070(10)	0.0041(9)	0	0.0015(8)	0
OT3	0.0053(7)	0.0053(7)	0.0053(7)	-0.0003(5)	-0.0008(5)	-0.0011(5)

Tabelle 4.11: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	\varnothing / \AA
Ba1–O	} jeweils 10	2.622(3)–2.9087(18)	2.82(9)
Ba2–O		2.7307(18)–2.9750(17)	2.87(9)
W1–OB (2×)	} 6	2.08982(9)	} 1.94(11)
W1–OT1		1.860(2)	
W1–OT2		1.945(2)	
W1–OT3 (2×)		1.8335(18)	
Atome	Winkel / $^\circ$		\varnothing / $^\circ$
O–W1–O ^{a)}	84.11(5)–97.42(11)		89.8(5.1)
O–W1–O ^{b)}	164.47(11)–174.19(6)		170.9(4.6)
W–O _{br} –W	180		

^{a)}: benachbarte Sauerstoffatome; ^{b)}: gegenüberliegende Sauerstoffatome;O_{br}: verbrückendes Sauerstoffatom

4.1.3 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in $Pna2_1$

Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ setzt sich aus Zickzack-Ketten von eckenverknüpften, verzerrten WO_6 -Oktaedern und Sr^{2+} -Kationen zusammen (Abb. 4.5). Die Ketten verlaufen in $[001]$ -Richtung und sind relativ zur (010) -Ebene verkippt, wobei diese Verkipfung in $[010]$ -Richtung alterniert. Die Strontiumatome liegen etwas ober- und unterhalb der Wolframatkette (Abb. 4.6), wodurch sie von den Sauerstoffatomen dreier WO_6 -Oktaeder einer Kette sowie drei weiteren Sauerstoffatomen benachbarter WO_6 -Ketten koordiniert werden.

Das WO_6 -Oktaeder weist eine starke Verzerrung auf (Abb. 4.7). Insbesondere die Auslenkung des Zentralatoms aus der Mittellage wird bei oktaedrisch koordinierten d^0 Übergangsmetallen häufig beobachtet [82]. Dementsprechend variieren die W–O-Bindungslängen und O–W–O-Winkel stark im Bereich von 1.82–2.11 Å bzw. 76–102° (benachbarte Sauerstoffatome) und 161–173° (gegenüberliegende Sauerstoffatome). Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ liefert Tabelle 4.7. Der durchschnittliche W–O-Bindungsabstand von 1.93 Å ist etwas geringer als die Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.00 Å. Das WO_6 -Oktaeder ist von insgesamt elf Strontiumatomen umgeben, die einen verzerrten, dreifach überkappten Würfel bilden.

Die beiden kristallografisch unterscheidbaren Strontiumlagen sind jeweils zehnfach von Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 4.8). Das Koordinationspolyeder von Sr1 kann als verzerrte, einfach überkappte Dreieckskuppel (Johnson-Körper J_3) beschrieben werden. Um Sr2 bildet sich eine verzerrte Sphenocorona (Johnson-Körper J_{86}). Die Sr–O-Abstände liegen im Bereich von 2.46–3.16 Å. Der Mittelwert von 2.74 Å entspricht genau der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83].

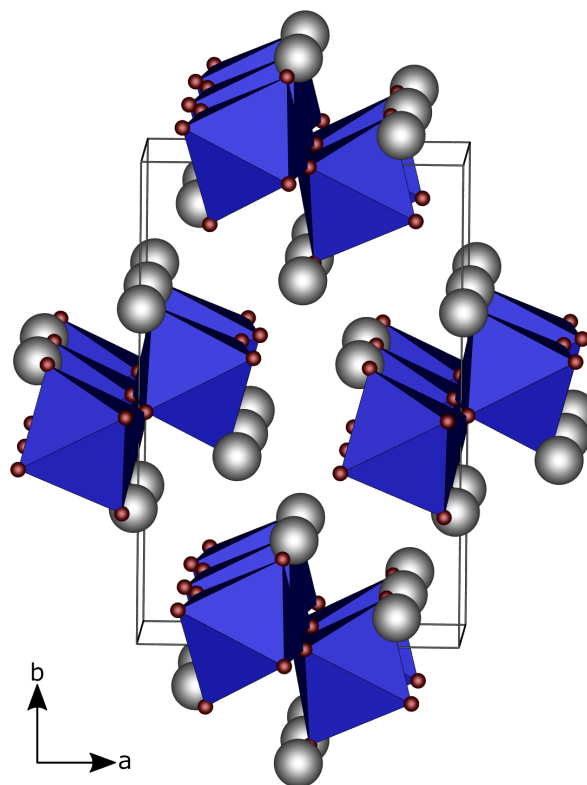


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in Blickrichtung $[001]$; Strontium grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau.

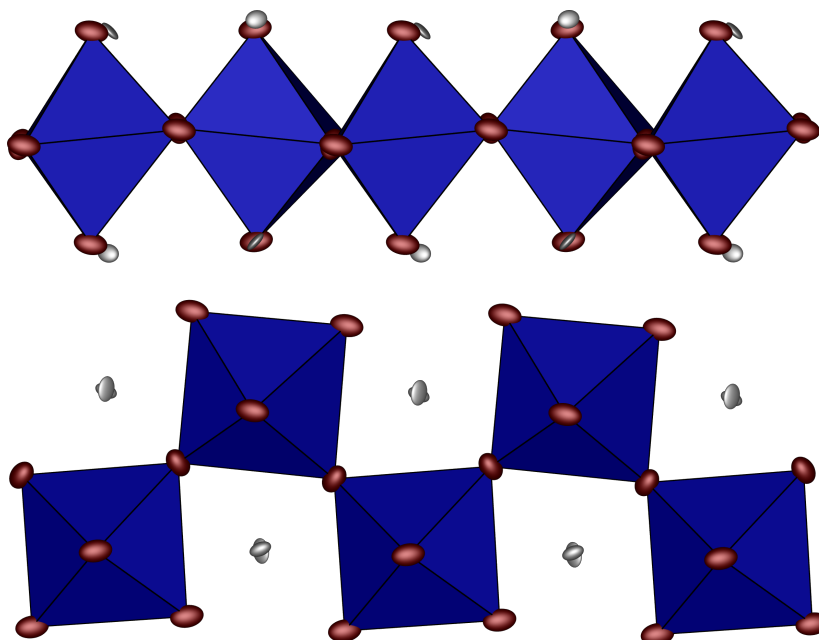


Abbildung 4.6: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der WO_6 -Ketten in der Strukturlösung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pna2_1$; Strontium grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt; im Gegensatz zur Strukturlösung in der Raumgruppe $Pnma$ sind die Schwingungsellipsoide hier unauffällig (vgl. Abb. 4.4).

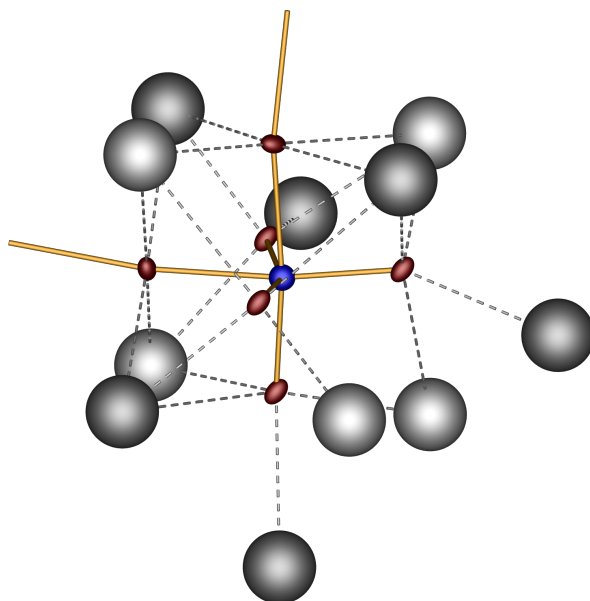


Abbildung 4.7: Verzerrung des WO_6 -Oktaeders in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und dessen Strontiumkoordination; Sr1 dunkelgrau, Sr2 hellgrau, W1 blau; die Sauerstoffatome (rot) sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

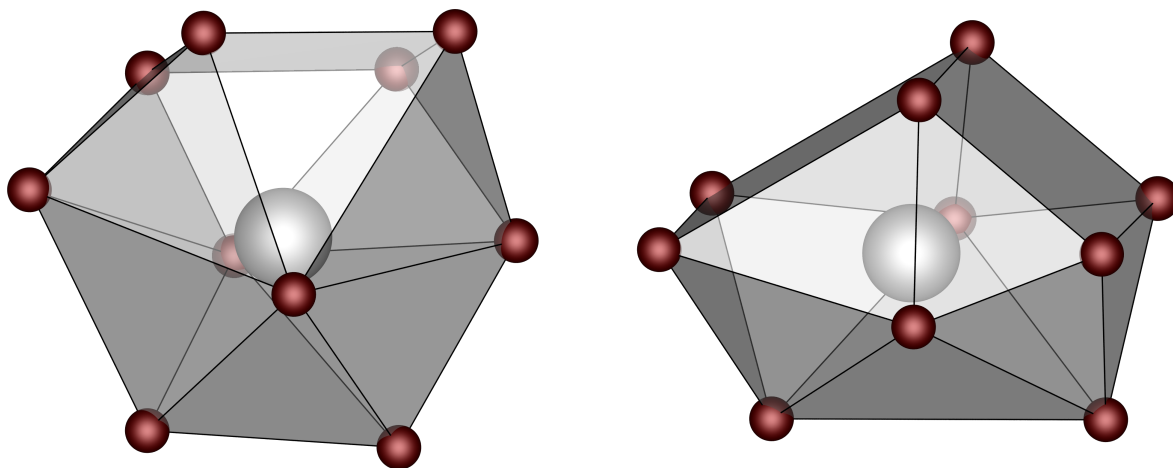


Abbildung 4.8: Zehnfache Sauerstoffkoordination um Sr1 (links) und Sr2 (rechts) in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; Strontium grau, Sauerstoff rot.

4.1.4 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in $Pnma$

Die Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $Pnma$ entspricht bis auf kleine Unterschiede der von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ (Raumgruppe $Pna2_1$; Abschnitt 4.1.3). Aufgrund der unterschiedlichen Raumgruppen unter Beachtung deren Standardaufstellungen verlaufen die Wolframatketten in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in $[010]$ -Richtung (Abb. 4.9). Durch die zusätzlichen Spiegelebenen in der Raumgruppe $Pnma$ verkippen die WO_6 -Oktaeder innerhalb der Wolframatketten nicht so stark (Abb. 4.10) wie es bei $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ der Fall ist (Abb. 4.6). Die Schwingungsellipsoide aller Atome sind unauffällig. Die Verzerrung der WO_6 -Oktaeder (Abb. 4.11) sowie die Auslenkung des W1-Atoms aus dem Oktaederzentrum fällt in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ weniger stark aus als in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$. Die W–O-Bindungslängen in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ spalten zwar mit 1.83–2.09 Å ähnlich stark auf wie in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$, die O–W–O-Winkel liegen jedoch mit 84–97° (benachbarte Sauerstoffatome) bzw. 164–174° (gegenüberliegende Sauerstoffatome) deutlich näher an den idealen Werten von 90° bzw. 180°. Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ liefert Tabelle 4.11. Der durchschnittliche W–O-Bindungsabstand von 1.94 Å ist wie bei der analogen Strontiumverbindung etwas geringer als die Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.00 Å. Das WO_6 -Oktaeder in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ ist ebenfalls von insgesamt elf Bariumatomen umgeben, die einen verzerrten, dreifach überkappten Würfel bilden.

Die beiden Bariumkationen in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ sind jeweils zehnfach durch Sauerstoffatome koordiniert (Abb. 4.12). Die Ba–O-Abstände betragen 2.62–2.98 Å; der Mittelwert von 2.85 Å liegt im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.92 Å. Aufgrund der geringeren Verzerrung im Vergleich zu $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ lässt sich der Koordinationspolyeder um Ba1 in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ besser als vierfach überkapptes Dreiecksprisma beschreiben. Um Ba2 bildet sich analog zur Strontiumverbindung ein verzerrtes Sphenocorona (Johnson-Körper J_{86}).

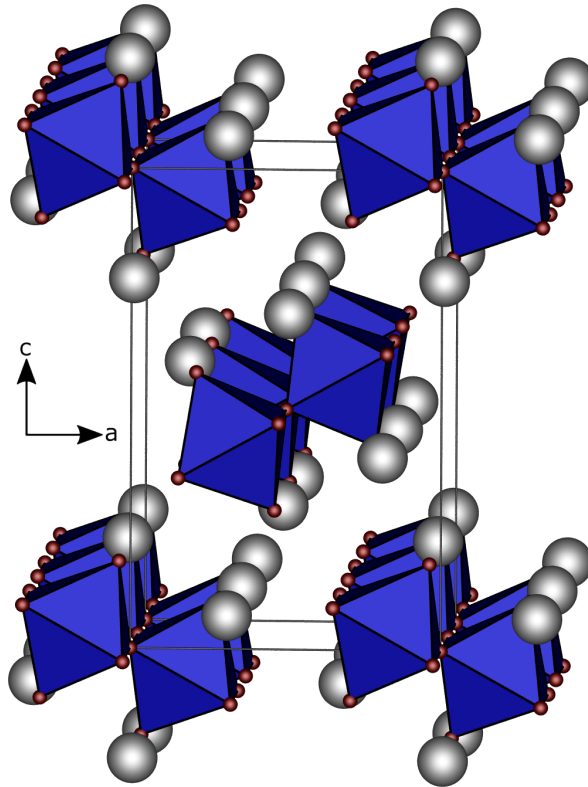


Abbildung 4.9: Kristallstruktur von Ba₂[WO₅] in Blickrichtung [010]; Barium grau, Sauerstoff rot, WO₆-Oktaeder blau.

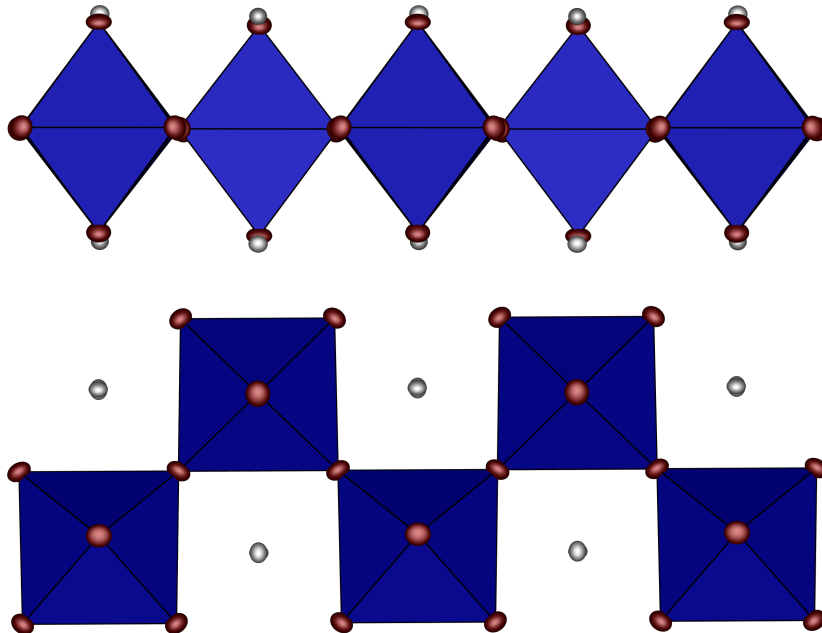


Abbildung 4.10: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der WO₆-Ketten in Ba₂[WO₅] in der Raumgruppe *Pnma*; Barium grau, Sauerstoff rot, WO₆-Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt.

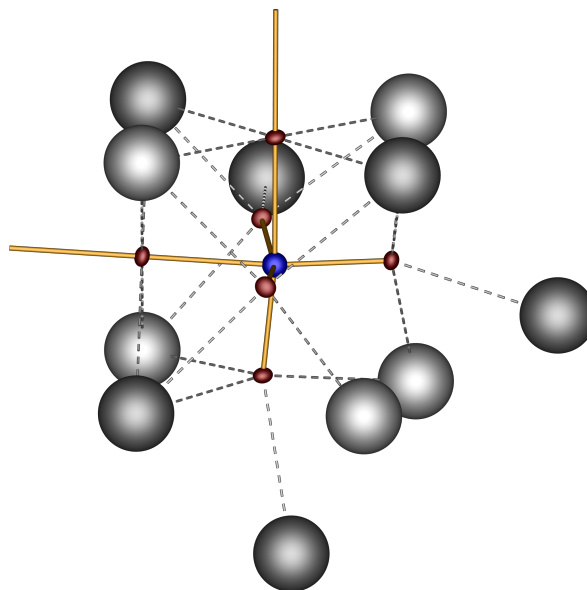


Abbildung 4.11: Verzerrung des WO_6 -Oktaeders in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ und dessen Bariumkoordination; Ba1 dunkelgrau, Ba2 hellgrau, W1 blau; die Sauerstoffatome (rot) sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

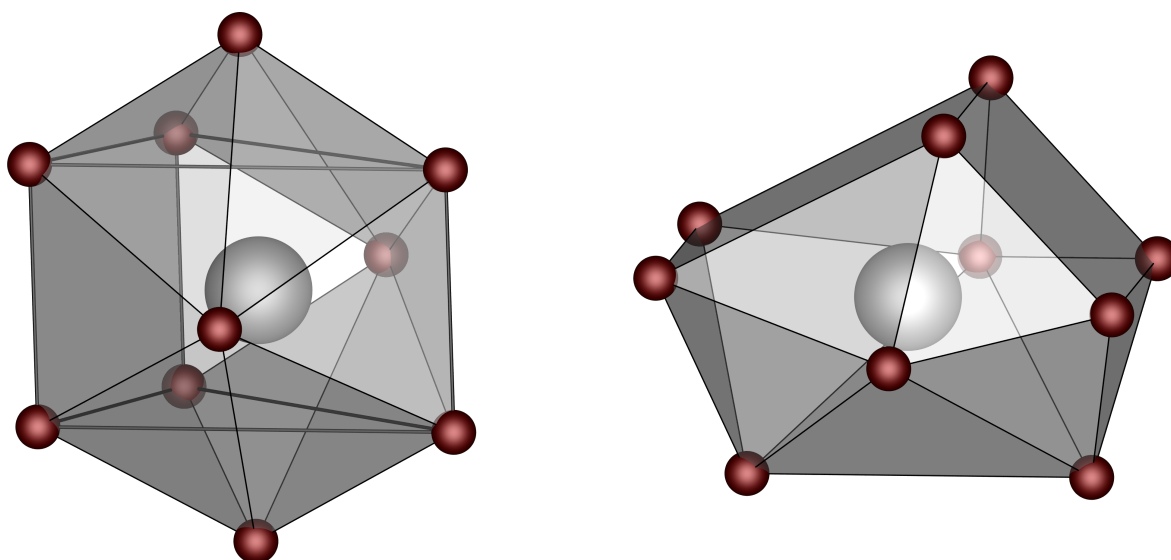


Abbildung 4.12: Zehnfache Sauerstoffkoordination um Ba1 (links) und Ba2 (rechts) in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; Barium grau, Sauerstoff rot.

4.1.5 Gitterenergetische Rechnungen

Zur Bestätigung des Strukturmodells aus der Röntgenstrukturanalyse wurde die elektrostatische Konsistenz von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ nach dem MAPLE-Konzept untersucht. Als Referenzverbindungen dienen SrO (ICSD-Nr. 109461) [84], BaO (ICSD-Nr. 616004) [85] und WO_3 (ICSD-Nr. 16080) [86]. Die Werte und Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Mit Abweichungen von $\Delta = 1.03\%$ ($\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$) bzw. $\Delta = 0.63\%$ ($\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$) gelten beide Strukturmodelle als elektrostatisch konsistent.

Tabelle 4.12: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen zu $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
SrO	3762
WO_3	26087
$2 \text{ SrO} + \text{WO}_3$	33611
$\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$	33270
$\Delta = 1.03\%$	
BaO	3506
WO_3	26087
$2 \text{ BaO} + \text{WO}_3$	33099
$\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$	32891
$\Delta = 0.63\%$	

4.1.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Ramanspektren von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ (Abb. 4.13) und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ (Abb. 4.14) wurden jeweils an polykristallinen Proben in ATR-Technik im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. mittels eines Ramanmikroskops an Einkristallen im Bereich $1875\text{--}31\text{ cm}^{-1}$ (Raman) aufgenommen. Oberhalb von 1000 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet, wodurch das Vorliegen von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Die Spektren entsprechen den von *Poloznikova et al.* [72] gezeigten.

Eine grobe Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Molekülschwingungen erfolgt anhand der mittels DFT berechneten Bandenlagen (Tabelle 4.13). Die starke Bande bei 840 cm^{-1} im Ramanspektrum von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ bzw. bei 820 cm^{-1} im Fall von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ kann der symmetrischen Streckschwingung der WO_6 -Oktaeder zugeordnet werden. Bei $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ liegen die asymmetrischen Streckschwingungen im Bereich $775\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, dahinter folgen diverse Deformationsschwingungen. Bei $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ beginnen die $\nu_{\text{as}}(\text{WO}_6)$ -Banden unterhalb von 750 cm^{-1} , ab 500 cm^{-1} folgen ebenfalls die $\delta(\text{WO}_6)$ -Schwingungen.

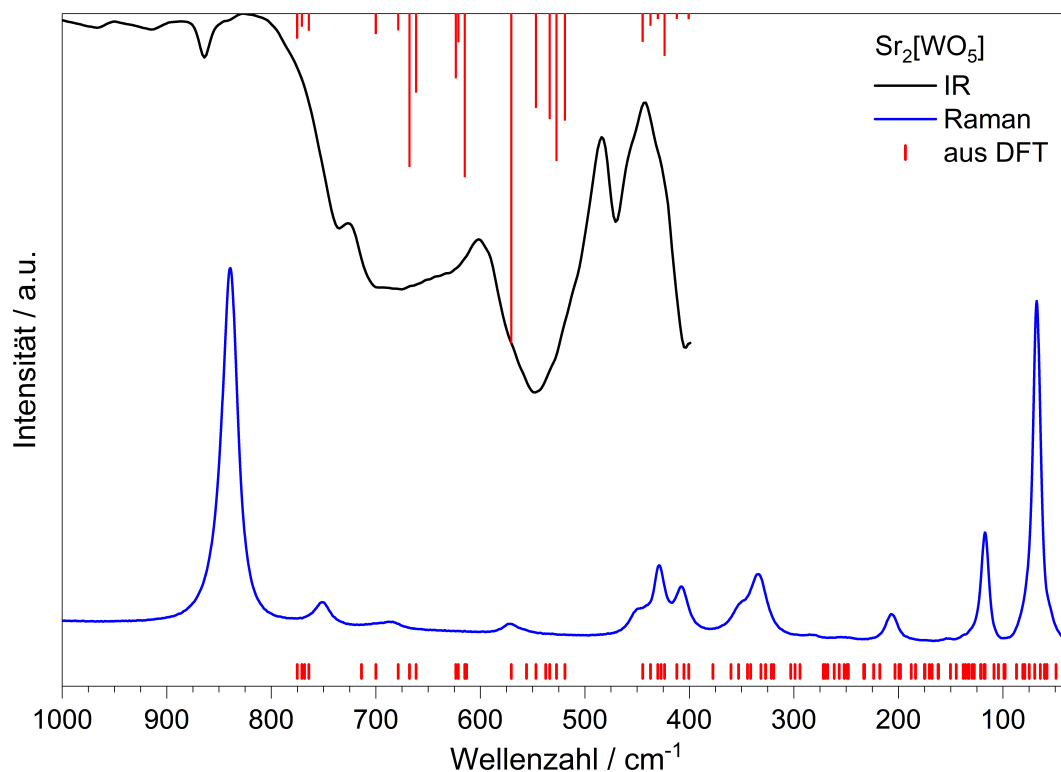


Abbildung 4.13: IR- (schwarz) und Ramanspektren (blau) von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1000 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

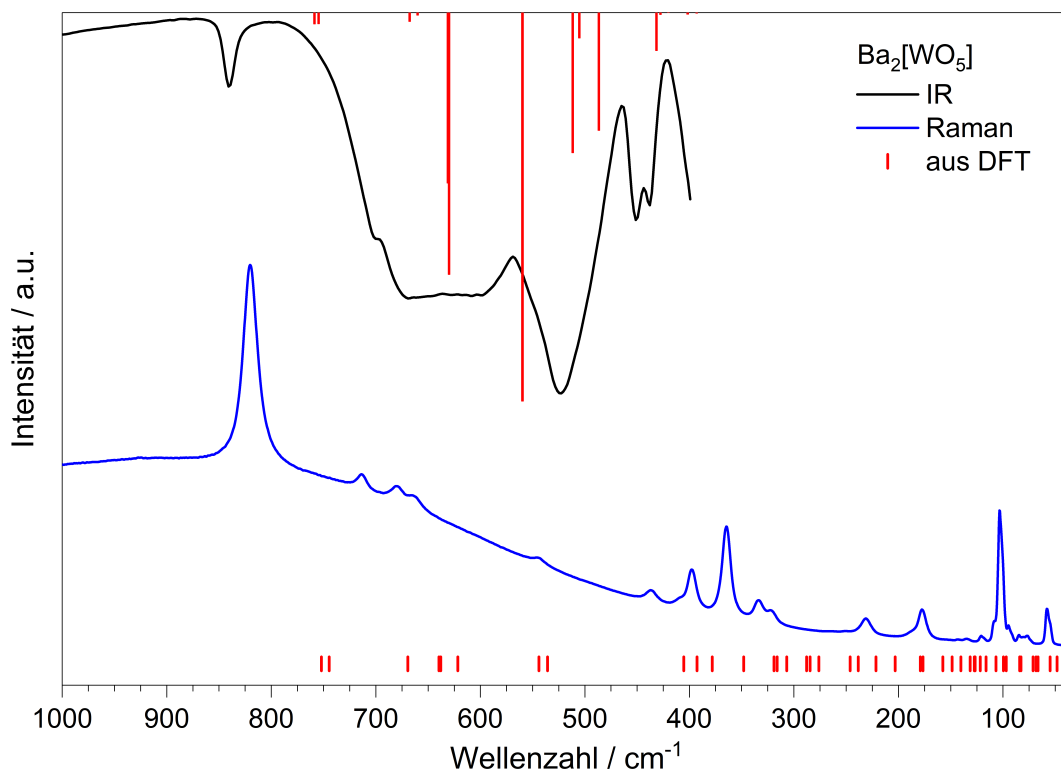


Abbildung 4.14: IR- (schwarz) und Ramanspektren (blau) von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1000 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

Tabelle 4.13: Beobachtete IR- bzw. Ramanbanden von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ sowie deren Zuordnung

Lage in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ / cm^{-1}	Lage in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ / cm^{-1}	Zuordnung
840	820	$\nu_s(\text{WO}_6)$
775–500	750–500	$\nu_{as}(\text{WO}_6)$
< 500	< 500	$\delta(\text{WO}_6)$

4.1.7 Optische Charakterisierung

Die UV-Vis-Reflexionsspektren von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ (Abb. 4.15) zeigen beide jeweils eine Absorptionskante, deren Zentrum bei 319 nm (Sr) bzw. 334 nm (Ba) liegt. Daraus lassen sich optische Bandlücken von 4.1 eV für $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und 3.9 eV für $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ abschätzen. Die tendenziell größere Bandlücke in der Strontiumverbindung ergibt sich mit Werten von 3.76 eV für $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und 3.44 eV für $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ auch aus den DFT-Rechnungen.

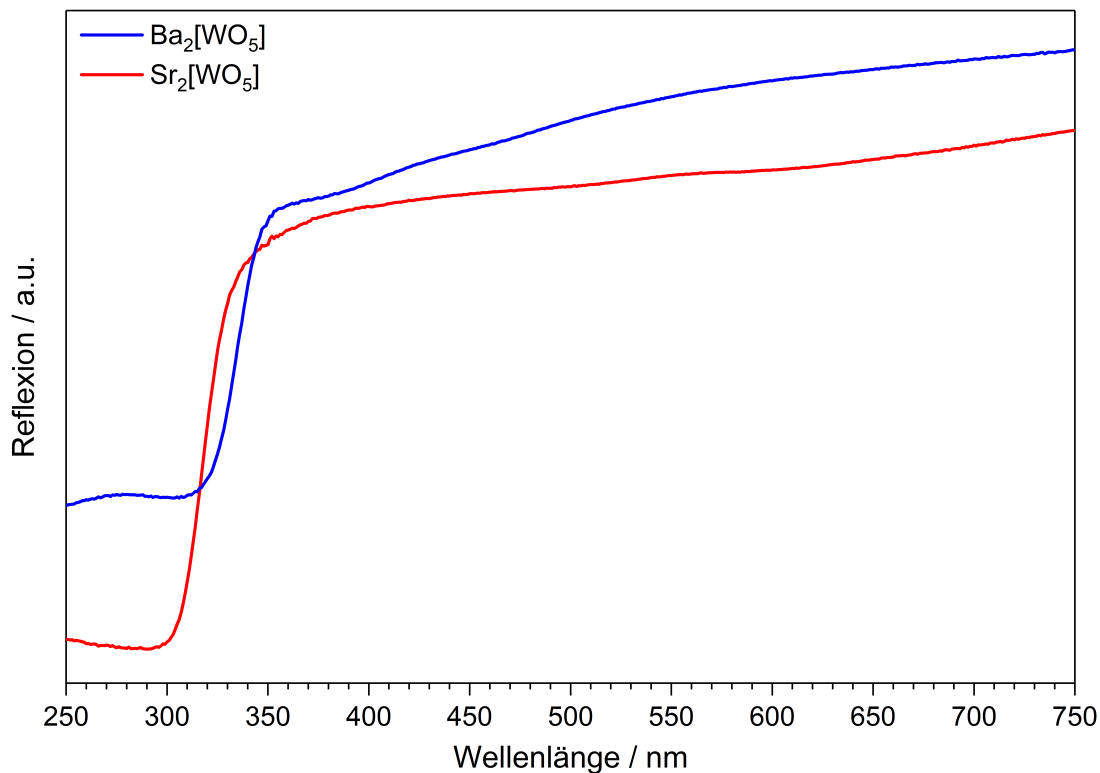


Abbildung 4.15: UV-Vis-Reflexionsspektren von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ (blau) und $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ (rot).

$\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ wurde durch Einbringung von 2 mol% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ während der Synthese mit Eu^{3+} dotiert. Obwohl die meisten W–O–Sr-Winkel in der Nähe von 90° liegen (78.6 – 119.7° ; $\varnothing = 93.6^\circ$), was für einen effektiven Energieübertrag von der Wolframat-einheit zum Seltenerdaktivatorion ungünstig ist [87], fluoresziert $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$ intensiv rot-orange (Abb. 4.16). Dabei wäre ein Energieübertrag grundsätzlich denkbar, nämlich über die drei W–O–RE-Brücken mit Winkeln von 148.0° (O4), 151.8° (O5) und

159.0° (O3), die den aus den anderen Kationenlagen gebildeten Würfel um das WO_6 -Oktaeder überkappen (Abb. 4.7) und deutlich näher an 180° liegen. Wie bereits bei $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{U}$ [79] zeigt jedoch auch bei $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$ der Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums (schwarzes Spektrum in Abb. 4.16) mit dem UV-Vis-Spektrum der undotierten Verbindung (rotes Spektrum in Abb. 4.15), dass eine effektive Anregung der Eu^{3+} -Aktivatorionen nur bei direkter Anregung dieser ($> 320 \text{ nm}$) stattfindet, und nicht durch einen Energieübertrag vom Wolframat.

Der hypersensitive Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ist deutlich intensiver als der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang. Diese Beobachtung deckt sich mit der nichtzentrosymmetrischen Umgebung der Strontiumatome, deren Position teilweise durch die Eu^{3+} -Aktivatorionen besetzt ist. [88, 89]

Versuche, das Europium in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$ zu Eu^{2+} zu reduzieren waren nicht erfolgreich. Die dabei entstehenden intensiv dunklen Wolframatbronzen zeigten keine Lumineszenz.

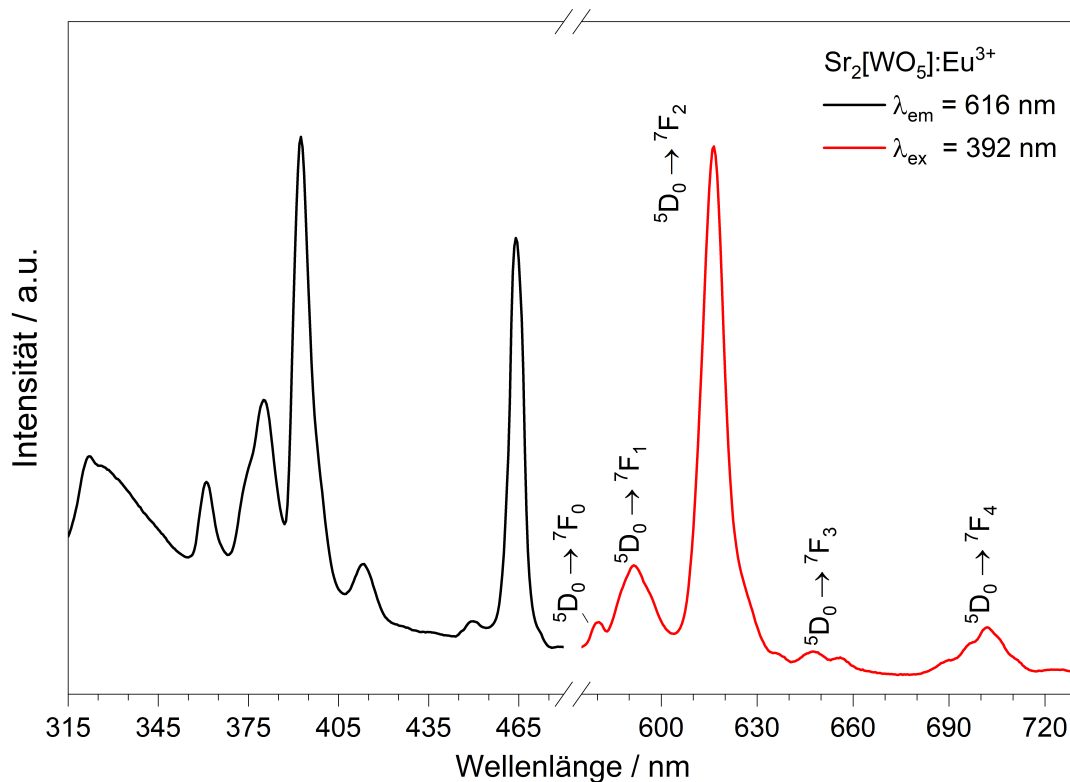


Abbildung 4.16: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$.

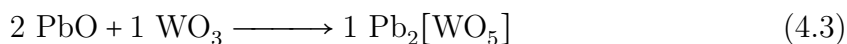
4.2 Pb₂[WO₅] und Pb₂O(WO₄)

Aufgrund der nahezu identischen effektiven Ionenradien von Sr²⁺ und Pb²⁺ [83] war zu erwarten, dass Pb₂[WO₅] eine zu Sr₂[WO₅] und Ba₂[WO₅] ähnliche Struktur aufweisen würde. Mit der Summenformel Pb₂WO₅ gab es jedoch nur eine literaturbekannte Struktur, Pb₂O(WO₄) (ICSD-Nr. 61399) [90], welche nichtkondensierte WO₄-Tetraeder und Sauerstoffanionen statt der erwarteten WO₆-Ketten aufweist. Allerdings beschrieben *DeVries et al.* [91] bereits 1970 einen „*considerable structure change*“ im System PbO·PbWO₄ beim Abkühlen von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur und veröffentlichten ein erstes Pulverdiffraktogramm der unbekannten Phase. *Fujita et al.* [92] charakterisierten diese Phasenumwandlung mittels DSC und temperaturabhängiger Pulverdiffraktion und erkannten, dass die Hochtemperaturphase Pb₂O(WO₄) isostrukturell zu Pb₂MoO₅ [93] ist. Sie beobachteten außerdem eine starke Abhängigkeit der Phasenumwandlung von der Größe der Kristallite. Die Strukturlösung von Pb₂O(WO₄) aus Pulverdaten erfolgte schließlich durch *Bosselet et al.* [90].

In dieser Arbeit wurde die erste Strukturlösung der Tieftemperaturphase Pb₂[WO₅] anhand von Röntgeneinkristalldaten durchgeführt. Die Strukturlösung der Hochtemperaturphase Pb₂O(WO₄) wurde ebenfalls über eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt und um anisotrope Auslenkungsparameter erweitert. Außerdem wurden die Schwingungsspektren der beiden Verbindungen analysiert und die Phasenumwandlung detailliert mittels DSC, temperaturabhängiger Pulverdiffraktion und temperaturabhängiger Raman-spektroskopie nachvollzogen. Darüber hinaus wurde eine Druckabhängigkeit der Phasenumwandlung festgestellt und mittels Ramanmessungen charakterisiert. Die Ergebnisse wurden in der *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [94] veröffentlicht.

4.2.1 Synthese

Polykristallines Pb₂[WO₅] wurde in einer zweistufigen Synthese aus PbO und WO₃ gemäß Gleichung 4.3 dargestellt.



Die Edukte wurden im optimierten molaren Verhältnis 2.1 : 1 eingewogen, unter Verwendung von etwas Aceton gründlich verrieben und in ein Korundschiff gefüllt, welches mit einer Korundplatte abgedeckt wurde. Im ersten Schritt wurde die Probe mit 50 °C·h⁻¹ auf 800 °C erhitzt und dort für 36 h gehalten, bevor sie mit der selben Rate auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Im zweiten Schritt wurde die zwischenzeitlich erneut verriebene Probe mit 50 °C·h⁻¹ auf 910 °C erhitzt. Nach 1 h wurde erst mit 1 °C·h⁻¹ auf 880 °C abgekühlt und anschließend mit 50 °C·h⁻¹ auf Raumtemperatur. Die Phasenreinheit wurde röntgenografisch bestätigt (Abb. 4.17).

Ein Einkristall von Pb₂[WO₅] wurde aus den selben Edukten durch Abschrecken erhalten. Diese wurden in einem Platintiegel mit 100 °C·h⁻¹ auf 840 °C erhitzt, dort für 48 h gehalten und dann mit 50 °C·h⁻¹ auf 500 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde der Tiegel mit der Probe aus dem Ofen genommen und in einem Becherglas mit demin. H₂O rasch abgekühlt.

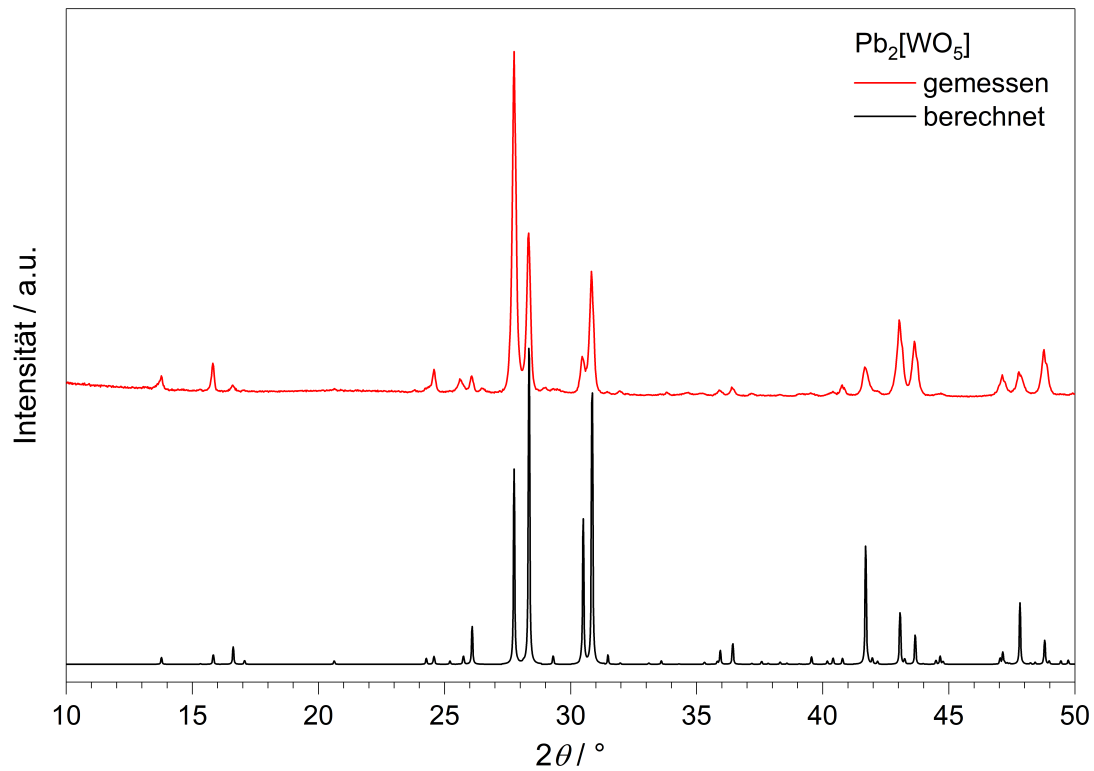


Abbildung 4.17: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$.

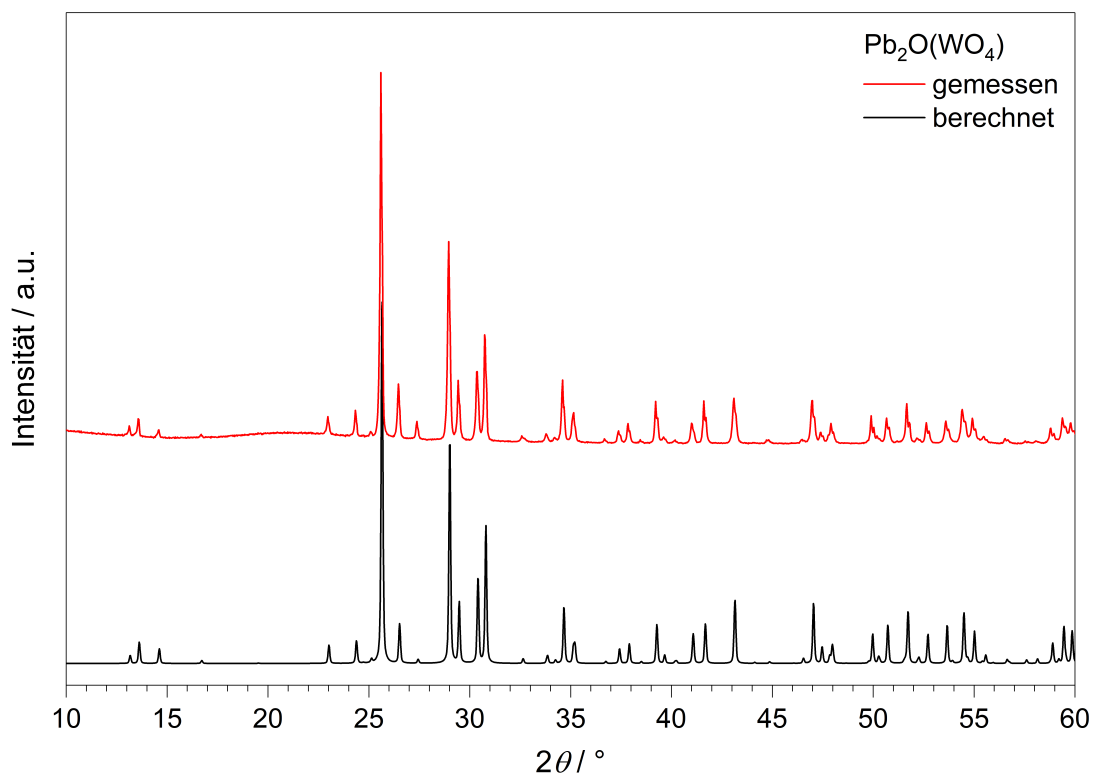


Abbildung 4.18: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$.

Polykristallines $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ wurde durch mehrmaliges Erhitzen von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ auf 600°C erhalten. Zwischen den einzelnen Schritten wurde die Probe jeweils im Achatmörser verrieben. Dadurch bleibt die Hochtemperaturphase auch bei Raumtemperatur erhalten, was röntgenografisch bestätigt wurde (Abb. 4.18).

Einkristalle von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ wurden unter Verwendung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ statt PbO und mit einem anderen Temperaturprogramm erhalten. Dazu wurde das verriebene Eduktgemenge mit $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 800°C erhitzt, dort 24 h gehalten und anschließend mit erst $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 400°C und dann mit $10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 270°C abgekühlt. Dort wurde die Probe für 12 h gehalten, bevor sie abschließend mit $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

4.2.2 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ wurden unter einem optischen Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit einem MicroMount aufgenommen. Die Daten für die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer aufgenommen und jeweils eine Multi-Scan Absorptionskorrektur durchgeführt. Beide Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden im Programm SHELXS [30] gelöst. Die Strukturverfeinerungen unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atome wurden mit SHELXTL [30] durchgeführt. $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ wurde als Zwilling mit zwei Komponenten verfeinert. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messungen und der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 4.14 ($\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$) und 4.18 ($\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$) zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4.15–4.17 ($\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$) und 4.19–4.21 ($\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$) aufgelistet.

Tabelle 4.14: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	678.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
a / \AA	14.0996(4)
b / \AA	5.8579(2)
c / \AA	12.6877(4)
β / $^\circ$	114.3569(13)
Zellvolumen / \AA^3	954.66(5)
Z	8
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	9.438
Kristallgröße / mm^3	$0.040 \times 0.010 \times 0.005$
Kristallform	Nadel
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	94.327
F(000)	2224
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	297(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 18 \pm 7 \pm 16$
Messbereich / $^\circ$	$3.172 \leq \theta \leq 27.498$
gemessene Reflexintensitäten	14951
symmetrieunabhängige Reflexe	1094
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	1005
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.4830 / 0.7461
R_{int}	0.042
verfeinerte Parameter Restraints	74 0
R_σ	0.016
R_1 (alle Daten)	0.040
wR_2 (alle Daten)	0.068
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0082P)^2 + 243.7911P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.166
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-3.53 / 3.38

Tabelle 4.15: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Pb1	8 <i>f</i>	0.11389(5)	0.22835(11)	0.52653(6)	0.01319(19)
Pb2	8 <i>f</i>	0.13391(5)	−0.25771(11)	0.35863(6)	0.01452(19)
W1	8 <i>f</i>	−0.14372(5)	0.20245(10)	0.30043(5)	0.00702(18)
O1	8 <i>f</i>	0.2232(8)	0.151(2)	0.7379(10)	0.012(2)
O2	8 <i>f</i>	−0.0669(10)	0.453(2)	0.3441(12)	0.019(3)
O3	8 <i>f</i>	0.1839(9)	−0.153(2)	0.5648(10)	0.012(2)
O4	8 <i>f</i>	0.1548(9)	0.148(2)	0.3471(10)	0.013(2)
O5	8 <i>f</i>	0.0326(9)	0.001(2)	0.6206(10)	0.010(2)

Tabelle 4.16: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0.0150(3)	0.0108(3)	0.0154(3)	0.0030(2)	0.0079(2)	0.0011(2)
Pb2	0.0157(3)	0.0123(3)	0.0158(3)	−0.0003(3)	0.0067(2)	−0.0036(2)
W1	0.0072(3)	0.0067(3)	0.0072(3)	−0.0003(2)	0.0030(2)	0.0006(2)
O1	0.009(6)	0.013(6)	0.010(6)	−0.005(5)	−0.001(5)	−0.002(5)
O2	0.020(7)	0.009(6)	0.030(8)	0.006(5)	0.014(6)	0.006(5)
O3	0.011(5)	0.014(6)	0.015(6)	0.000(5)	0.010(5)	0.007(5)
O4	0.017(6)	0.011(6)	0.015(6)	0.002(5)	0.010(5)	−0.001(5)
O5	0.008(5)	0.011(5)	0.009(6)	0.001(5)	0.001(5)	0.003(4)

Tabelle 4.17: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	$\varnothing / \text{\AA}$
Pb1–O	8	2.373(12)–3.069(13)	2.65(24)
Pb2–O	6	2.400(11)–2.894(12)	2.59(22)
W1–O1 (2×)	6	1.913(11)–2.309(12)	1.96(17)
W1–O2		1.771(13)	
W1–O3		2.031(11)	
W1–O4		1.840(12)	
W1–O5		1.894(11)	
Atome	Winkel / $^\circ$		$\varnothing / ^\circ$
O–W1–O ^{a)}	76.7(5)–104.2(6)		89.6(9.4)
O–W1–O ^{b)}	153.6(5)–171.8(5)		162.9(7.4)
W–O _{br} –W	142.9(6)		

^{a)}: benachbarte Sauerstoffatome; ^{b)}: gegenüberliegende Sauerstoffatome;O_{br}: verbrückendes Sauerstoffatom

Tabelle 4.18: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	678.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
a / \AA	14.2126(4)
b / \AA	5.80150(10)
c / \AA	7.3477(2)
β / $^\circ$	113.9402(7)
Zellvolumen / \AA^3	553.73(2)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	8.136
Kristallgröße / mm^3	$0.061 \times 0.040 \times 0.028$
Kristallform	Block
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	81.312
$F(000)$	1112
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung $ \lambda$ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	297(2)
Indexbereich $h k l$	$-28/+25$ $0/+11$ $0/+14$
Messbereich / $^\circ$	$3.033 \leq \theta \leq 44.998$
gemessene Reflexintensitäten	5096
symmetrieunabhängige Reflexe	5096
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	4424
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.2943 / 0.7503
verfeinerte Parameter Restraints	47 0
Verhältnis der Zwillingsdomänen	77.3(1) : 22.7(1)
R_σ	0.024
R_1 (alle Daten)	0.035
wR_2 (alle Daten)	0.055
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0216P)^2 + 3.8471P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.051
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-2.43 / 3.44

Tabelle 4.19: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Pb1	$4i$	0.01229(2)	0	0.25475(3)	0.01138(4)
Pb2	$4i$	-0.13644(2)	$1/2$	-0.11459(3)	0.01352(4)
W	$4i$	-0.16862(2)	$1/2$	0.34075(3)	0.01053(4)
O1	$4g$	0	0.2464(6)	0	0.0119(5)
O2	$4i$	-0.0854(4)	$1/2$	0.6002(7)	0.0230(9)
O3	$8j$	-0.1468(3)	0.7431(6)	0.2185(6)	0.0246(7)
O4	$4i$	-0.2990(4)	$1/2$	0.3087(9)	0.0299(11)

Tabelle 4.20: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0.01182(7)	0.01298(7)	0.00994(6)	0	0.00504(5)	0
Pb2	0.01043(7)	0.01468(8)	0.01491(7)	0	0.00459(5)	0
W	0.00821(7)	0.01164(7)	0.01199(7)	0	0.00435(5)	0
O1	0.0141(13)	0.0084(13)	0.0133(13)	0	0.0058(11)	0
O2	0.023(2)	0.031(2)	0.0135(16)	0	0.0058(14)	0
O3	0.0221(14)	0.0201(14)	0.0312(16)	0.0100(13)	0.0104(12)	-0.0020(12)
O4	0.0125(17)	0.043(3)	0.039(3)	0	0.0149(18)	0

Tabelle 4.21: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	\varnothing / \AA
Pb1–O	} jeweils 5	2.305(2)–2.630(4)	2.48(15)
Pb2–O		2.304(2)–2.880(5)	2.57(26)
O1–Pb	} jeweils 4	2.304(2)–2.305(2)	2.3045(5)
W1–O		1.766(3)–1.790(5)	1.77(1)
Atome	Winkel / $^\circ$		\varnothing / $^\circ$
Pb–O1–Pb	100.63(14)–117.904(7)		109.6(6.6)
O–W1–O	106.84(16)–111.44(15)		109.5(1.9)

4.2.3 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ in $C2/c$

Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ setzt sich - ähnlich wie $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ - aus Zickzack-Ketten von eckenverknüpften, verzerrten WO_6 -Oktaedern und Pb^{2+} -Kationen, die diese flankieren, zusammen (Abb. 4.19). Die Schwingungsellipsoide aller Atome sind unauffällig. Die WO_6 -Ketten (Abb. 4.20) verlaufen in $[010]$ -Richtung und sind relativ zur (001) -Ebene verkippt. Die Verkipfung der verzerrten WO_6 -Oktaeder innerhalb der Wolframatketten ist noch stärker ausgeprägt als in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ (vgl. Abb. 4.6). Auch die Verzerrung der WO_6 -Oktaeder (Abb. 4.21) ist in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ noch stärker ausgeprägt als in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ (vgl. Abb. 4.7). Die Auslenkung des Zentralatoms aus der Mittellage wird bei oktaedrisch koordinierten d^0 Übergangsmetallen häufig beobachtet [82]. Dementsprechend variieren die W–O-Bindungslängen und O–W–O-Winkel stark im Bereich von 1.77–2.31 Å bzw. 77–104° (benachbarte Sauerstoffatome) und 154–172° (gegenüberliegende Sauerstoffatome). Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ liefert Tabelle 4.17. Der durchschnittliche W–O-Abstand von 1.96 Å ist etwas geringer als die Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.00 Å. Die längste W–O-Bindung liegt mit 2.309(12) Å deutlich über diesem Wert; das entsprechende Sauerstoffatom (O1) trägt jedoch laut den ECoN-Berechnungen (Tabelle 4.23 in Abschnitt 4.2.5) zur Koordination des Wolframatoms bei.

Die beiden kristallografisch unterscheidbaren Bleilagen sind achtfach (Pb1) bzw. sechsfach (Pb2) durch Sauerstoffatome koordiniert (Abb. 4.22). Das Koordinationspolyeder von Pb1 kann als verzerrter Trigondodekaeder (Johnson-Körper J_{84}) beschrieben werden. Um Pb2 bildet sich ein stark verzerrtes Dreiecksprisma. Die Pb–O-Abstände liegen im Bereich von 2.37–3.07 Å. Der Mittelwert von 2.62 Å liegt im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.69 Å für Pb1 bzw. 2.59 Å für Pb2. Der maximale Pb–O-Abstand von 3.069(13) Å ergibt sich aus der ECoN-Berechnung (Tabelle 4.23 in Abschnitt 4.2.5).

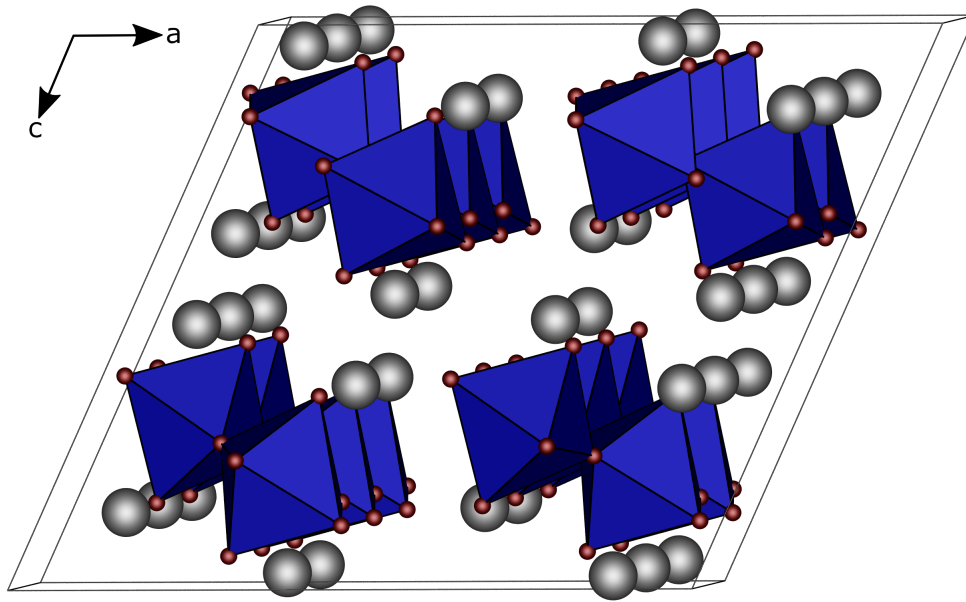


Abbildung 4.19: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ in Blickrichtung $[010]$; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau.

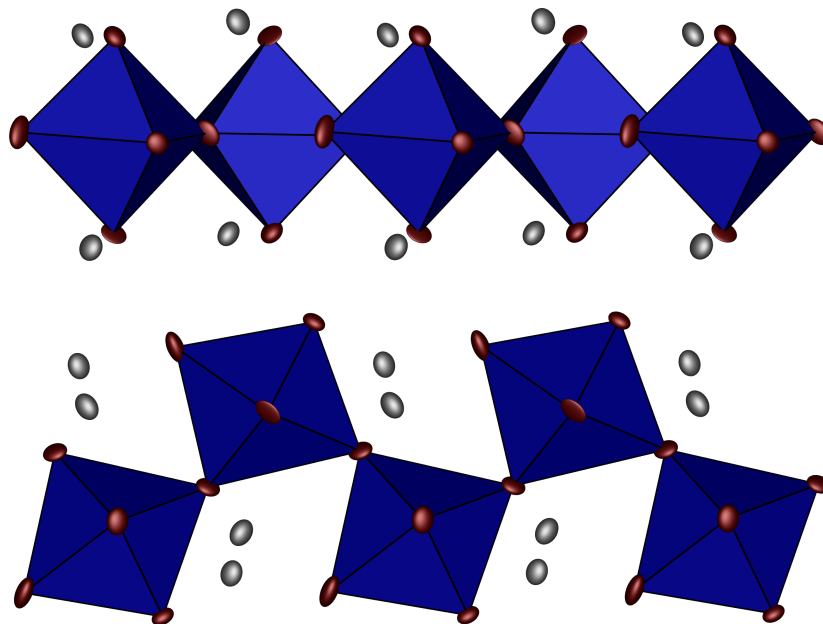


Abbildung 4.20: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der WO_6 -Ketten in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ in der Raumgruppe $C2/c$; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

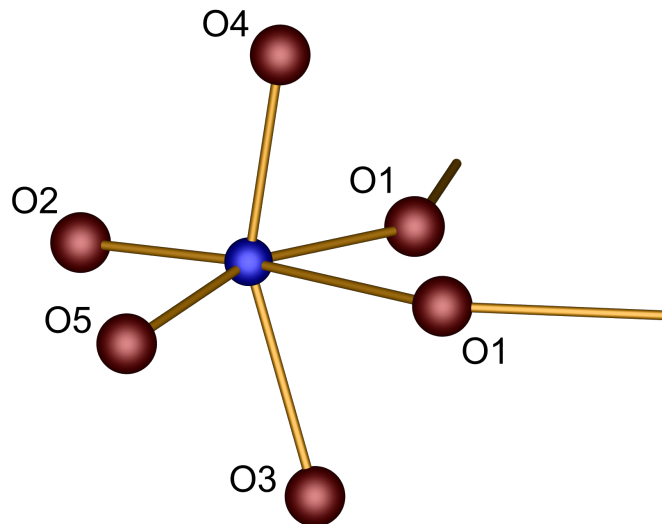


Abbildung 4.21: Verzerrung des WO_6 -Oktaeders in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Wolfram blau; Sauerstoff rot.

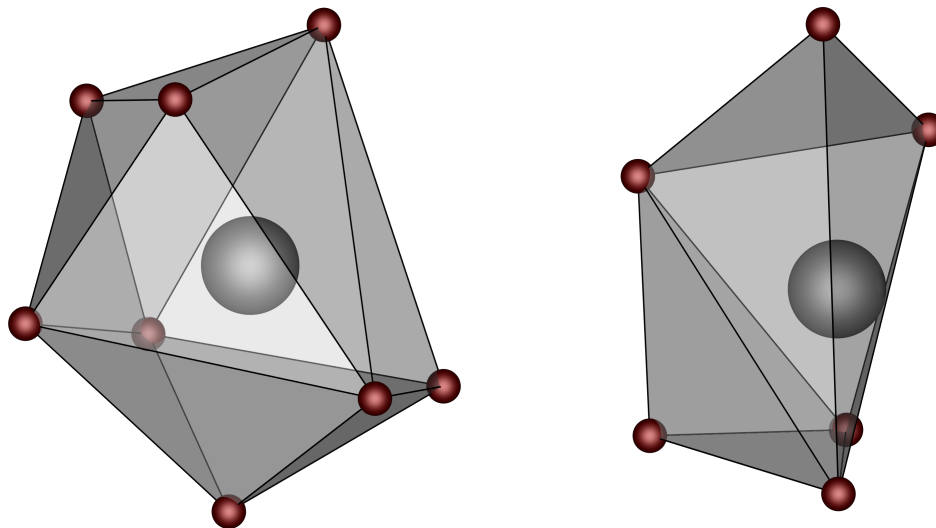


Abbildung 4.22: Sauerstoffkoordination um Pb1 (links, achtfach) und Pb2 (rechts, sechsfach) in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; Blei grau, Sauerstoff rot.

4.2.4 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ in $C2/m$

Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ unterscheidet sich signifikant von der der $M_2[\text{WO}_5]$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) Wolframate. Statt der zu Ketten verknüpften WO_6 -Oktaeder besteht $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ aus nichtkondensierten WO_4 -Tetraedern und einzelnen Sauerstoffatomen (O1), die von vier Bleiatomen tetraedrisch umgeben sind und kantenverknüpfte Ketten aus OPb_4 -Tetraedern in $[010]$ -Richtung bilden (Abb. 4.23).

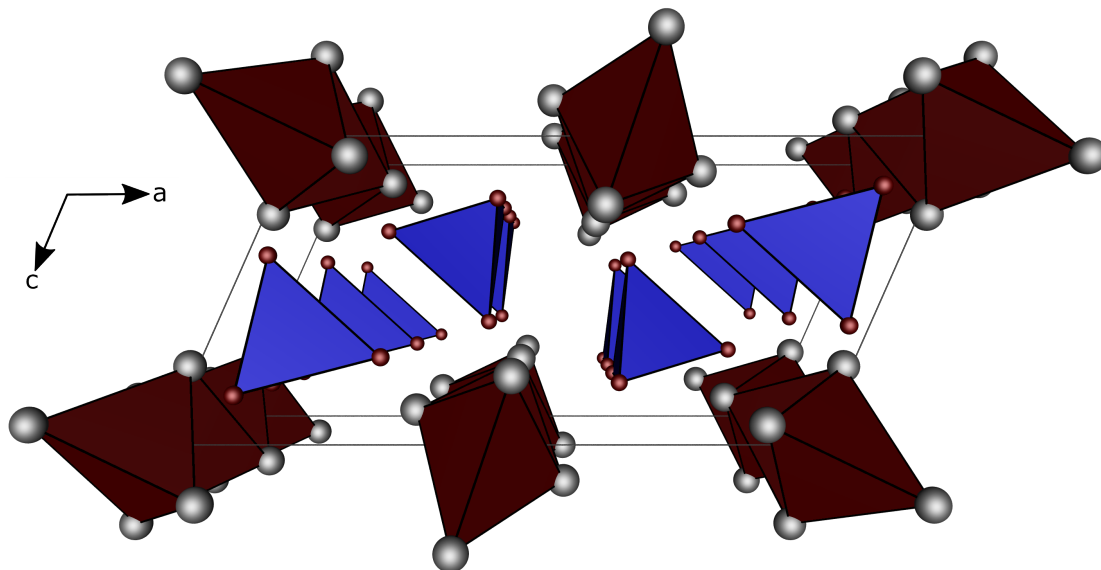


Abbildung 4.23: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ in Blickrichtung $[010]$; Blei grau, Sauerstoff und OPb_4 -Tetraeder rot, WO_4 -Tetraeder blau.

Die WO_4 -Tetraeder (Abb. 4.24 links) weisen eine durchschnittliche W–O-Bindungslänge von 1.77 \AA auf, die exakt der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] entspricht und mit $1.77\text{--}1.79 \text{ \AA}$ nur minimal um den Mittelwert schwankt. Die O–W–O-Winkel liegen im Bereich $106.8\text{--}111.4^\circ$ mit einem Mittelwert von 109.5° . Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ liefert Tabelle 4.21. Nach der Methode von *Balić-Žunić* und *Makovicky* (Abschnitt 3.4.2) beträgt die Abweichung des WO_4 -Tetraeders von der Tetraedersymmetrie 0.24% .

Die Pb–O-Abstände im OPb_4 -Tetraeder um O1 (Abb. 4.24 rechts) sind mit $2.3045(5) \text{ \AA}$ alle nahezu identisch. Aufgrund der im Bereich von $100.6\text{--}117.9^\circ$ stark variierenden Pb–O1–Pb-Winkel weicht der OPb_4 -Tetraeder mit 1.99% jedoch deutlich stärker von der Tetraedersymmetrie ab.

Die Koordinationsumgebungen der beiden kristallografisch unterscheidbaren Pb^{2+} -Kationen unterscheiden sich kaum und lassen sich als verzerrte, einfach überkappte quadratische Pyramiden beschreiben (Abb. 4.25). Die Pb–O-Abstände variieren im Bereich $2.30\text{--}2.88 \text{ \AA}$ um den Mittelwert von 2.53 \AA und liegen somit im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 2.55 \AA .

Die Schwingungsellipsoide aller Atome sind unauffällig, es ist jedoch bemerkenswert, dass O1 - im Zentrum des OPb_4 -Tetraeders gelegen - deutlich weniger schwingt als die sonstigen Sauerstoffatome (Abb. 4.24 und 4.25). Diese werden jeweils nur von einem Wolframatom und einem (O2 und O4) bzw. zwei (O3) Bleiatomen koordiniert.

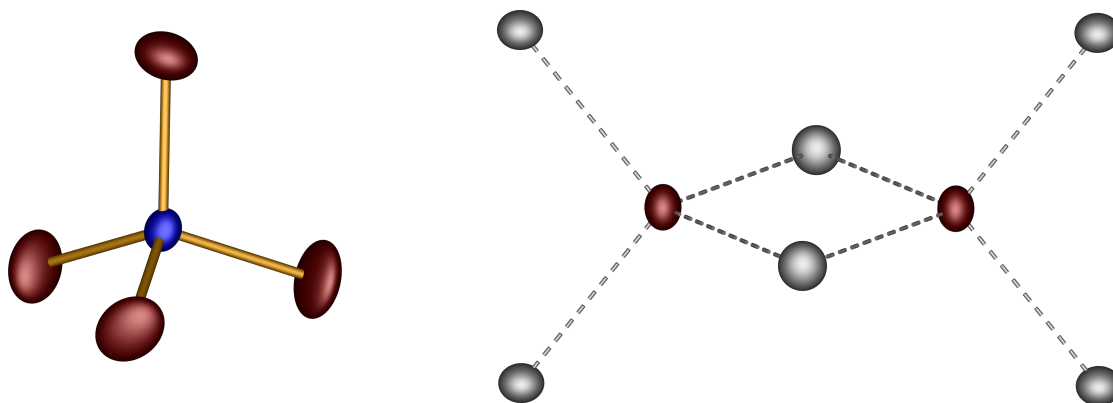


Abbildung 4.24: WO₄-Tetraeder (links) und Ausschnitt aus der OPb₄-Tetraederkette (rechts) in Pb₂O(WO₄); Blei grau, Wolfram blau, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

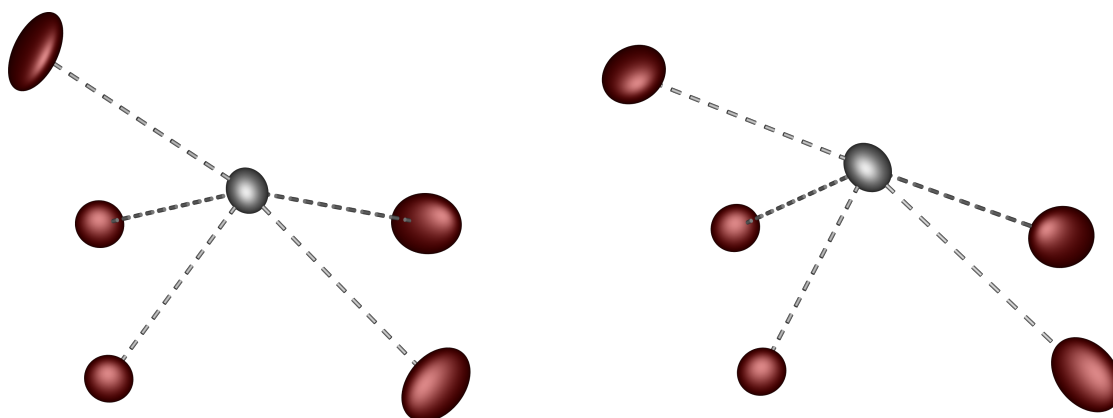


Abbildung 4.25: Sauerstoffkoordination um Pb1 (links) und Pb2 (rechts) in Pb₂O(WO₄); Blei grau, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

4.2.5 Gitterenergetische Rechnungen

Als Referenzverbindungen für die gitterenergetischen Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept zu Pb₂[WO₅] dienen die orthorhombische Modifikation von α -PbO (Massicotit) (ICSD-Nr. 15403) [95] sowie die monokline Modifikation von WO₃ (ICSD-Nr. 16080) [86]. Die Werte und Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.22 aufgeführt. Demnach ist das Strukturmodell von Pb₂[WO₅] mit einer Abweichungen von $\Delta = 0.27\%$ elektrostatisch konsistent. Im Fall von Pb₂O(WO₄) führt der Vergleich mit diesen Verbindungen zu einer Abweichung von $\Delta = 2.54\%$. Diese ist vor allem durch die stark unterschiedliche Koordination der Wolframatome zurückzuführen. In WO₃ liegen kondensierte WO₆-Oktaeder vor, die die Bindungssituation in Pb₂[WO₅] deutlich besser beschreiben als die nichtkondensierten WO₄-Tetraeder in Pb₂O(WO₄). Der Vergleich von Pb₂O(WO₄) mit α -PbO und PbWO₄ (ICSD-Nr. 93373) [96], welches zwar keine binäre Verbindung ist, jedoch tetraedrisch koordiniertes Wolfram beschreibt, führt zu einer Abweichung von $\Delta = 1.40\%$. Unter Beachtung der Tatsache, dass das vorliegende Strukturmodell von Pb₂O(WO₄) eine Beschreibung der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur ist, kann dieses somit ebenfalls als elektrostatisch konsistent angesehen werden.

Tabelle 4.22: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen zu $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\alpha\text{-PbO}$	3636
WO_3	26087
$2 \alpha\text{-PbO} + \text{WO}_3$	33359
$\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$	33269
$\Delta = 0.27 \%$	
$\alpha\text{-PbO}$	3636
PbWO_4	29354
$\alpha\text{-PbO} + \text{PbWO}_4$	32990
$\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$	32534
$\Delta = 1.40 \%$	

Tabelle 4.23: Beiträge der Sauerstoffatome zu den Koordinationsumgebungen der Blei- und Wolframatome in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; die jeweils durch eine horizontale Linie abgetrennten Atome mit Abständen von mehr als 3.10 \AA liefern keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / \AA	Beitrag zu $^1\text{ECoN}$	Beitrag zu $^n\text{ECoN}$
Pb1	O5	2.37	1.293	1.351
	O3	2.41	1.209	1.268
	O1	2.52	0.935	0.995
	O5	2.52	0.929	0.990
	O4	2.61	0.731	0.789
	O2	2.74	0.469	0.520
	O2	2.95	0.174	0.205
	O4	3.07	0.085	0.105
	O3	3.73	0.000	0.000
Pb2	O3	2.40	1.155	1.195
	O4	2.41	1.138	1.177
	O1	2.43	1.076	1.116
	O3	2.49	0.936	0.976
	O5	2.89	0.199	0.221
	O2	2.89	0.195	0.216
	O5	3.14	0.037	0.044
W1	O2	1.77	1.292	1.330
	O4	1.84	1.066	1.106
	O5	1.89	0.898	0.938
	O1	1.91	0.836	0.876
	O3	2.03	0.500	0.535
	O1	2.31	0.071	0.082
	O1	3.92	0.000	0.000

 $n = 4$ für Pb1, Pb2; $n = 3$ für W1

Tabelle 4.23 listet die Beiträge der einzelnen Sauerstoffatome zu den effektiven Koordinationszahlen (ECoN) der Blei- und Wolframatome in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ auf. Daraus ist ersichtlich, dass nur Sauerstoffatome mit einem Pb–O-Abstand von bis zu 3.10 \AA einen signifikanten Beitrag leisten. Bei W1 trägt auch das Sauerstoffatom mit einem Abstand von 2.31 \AA zur oktaedrischen Koordination bei.

4.2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Ramanspektren polykristalliner Proben von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ (Abb. 4.26) und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ (Abb. 4.27) wurden im Bereich $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. $1875\text{--}31 \text{ cm}^{-1}$ (Raman) aufgenommen. Die Spektren zeigen oberhalb von 1200 cm^{-1} keine Banden, wodurch das Vorliegen von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Eine grobe Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Molekülschwingungen erfolgt anhand der mittels DFT berechneten Bandenlagen (Tabelle 4.24). In $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ liegen die symmetrischen W–O-Streckschwingungen der WO_6 -Oktaeder im Bereich $900\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$. Im Ramanspektrum befindet sich die stärkste $\nu_s(\text{WO}_6)$ -Bande bei 845 cm^{-1} . Zwischen $750\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ treten die asymmetrischen W–O-Streckschwingungen auf, unterhalb von 500 cm^{-1} folgen diverse Deformationsschwingungen. Die symmetrische W–O-Streckschwingung der WO_4 -Tetraeder in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ befindet sich bei 923 cm^{-1} . Es folgen die asymmetrischen W–O-Streckschwingungen im Bereich $825\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ und von $450\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ die Deformationsschwingungen. Die starke Ramanbande bei 145 cm^{-1} kann der Rotation des gesamten WO_4 -Tetraeders zugeordnet werden.

Tabelle 4.24: Beobachtete IR- bzw. Ramanbanden von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ sowie deren Zuordnung

Lage in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5] / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
900–750	$\nu_s(\text{WO}_6)$
750–500	$\nu_{as}(\text{WO}_6)$
< 500	$\delta(\text{WO}_6)$
Lage in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4) / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
923	$\nu_s(\text{WO}_4)$
825–750	$\nu_{as}(\text{WO}_4)$
450–250	$\delta(\text{WO}_4)$
145	rot(WO_4)

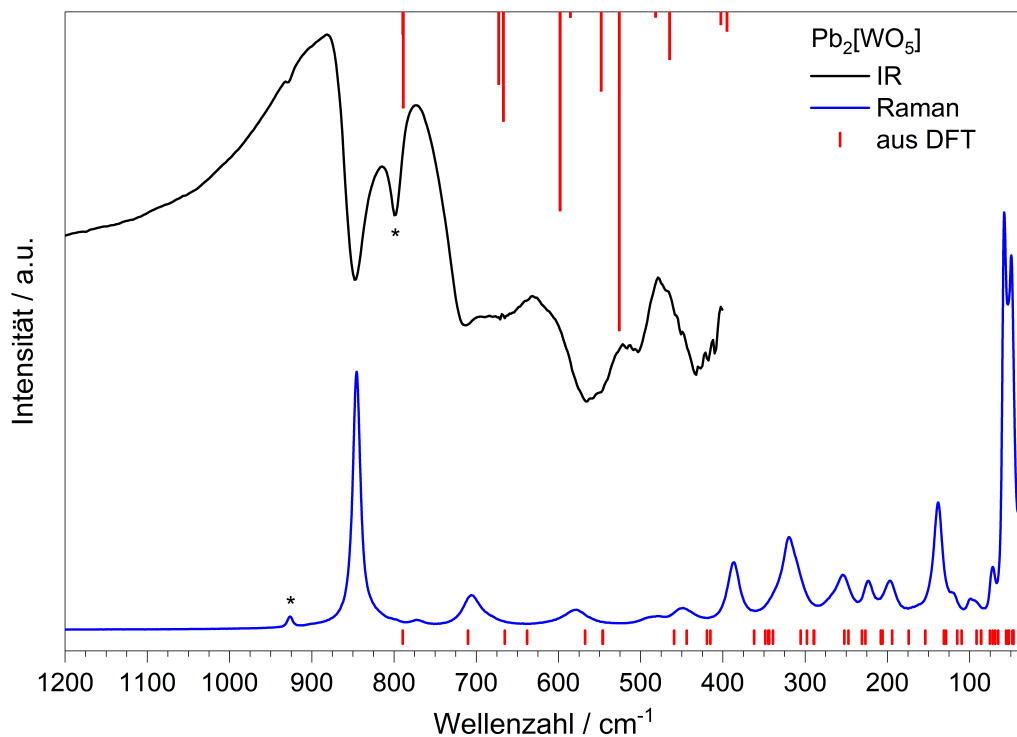


Abbildung 4.26: IR- (schwarz) und Ramanspektrum (blau) von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; die markierten Banden (*) gehören zu $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; oberhalb von 1200 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

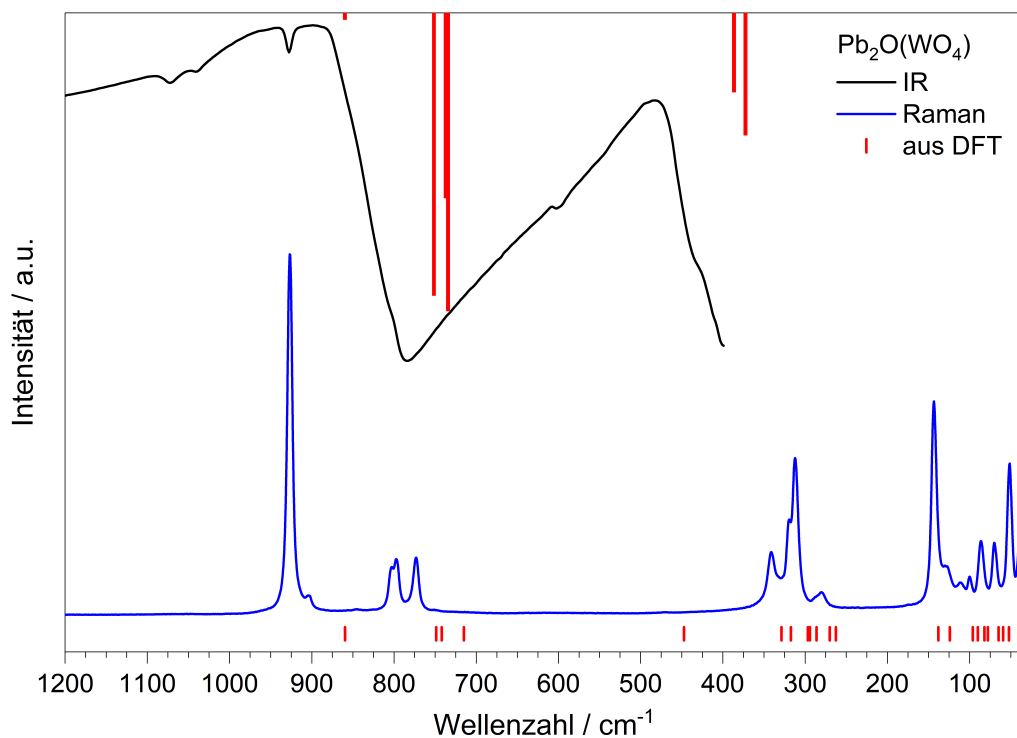


Abbildung 4.27: IR- (schwarz) und Ramanspektrum (blau) von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1200 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

4.2.7 Optische Charakterisierung

Die UV-Vis-Reflexionsspektren von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ (Abb. 4.28) zeigen jeweils eine Absorptionskante. Daraus lassen sich optische Bandlücken von 3.4 eV für $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und 3.9 eV für $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ abschätzen. Laut den DFT-Rechnungen handelt es sich dabei um Charge-Transfer-Übergänge von besetzten Sauerstoff- und Blei(II)-Niveaus in unbesetzte Wolfram-Niveaus. Die im Verhältnis zu $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ tendenziell größere Bandlücke von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ ergibt sich mit Werten von 3.3 eV für $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und 3.8 eV für $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ auch aus den DFT-Rechnungen. Pb^{2+} -Fluoreszenz konnte bei keiner der Verbindungen beobachtet werden. Versuche zur Dotierung mit Europium führten nicht zu phasenreinen Proben, weshalb auf eine spektroskopische Charakterisierung dieser Proben verzichtet wird.

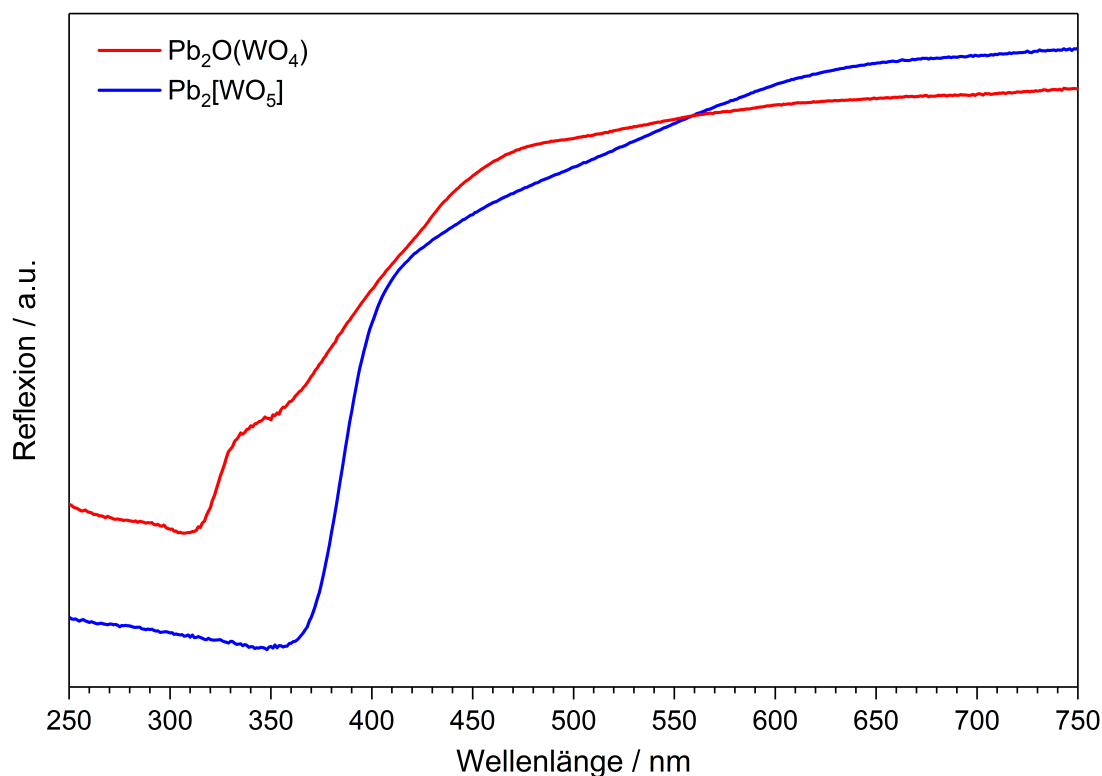


Abbildung 4.28: UV-Vis-Reflexionsspektren von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ (blau) und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ (rot).

4.2.8 Untersuchung der Phasenumwandlung in Pb_2WO_5

Bereits *Fujita et al.* [92] untersuchten die Phasenumwandlung zwischen den beiden Pb_2WO_5 -Phasen $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ (TT) und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ (HT). Sie beobachteten mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktion eine Phasenumwandlung von der Tieftemperatur- zur Hochtemperaturphase im Bereich 340–430 °C. Dies deckt sich mit meinen Messungen (Abb. 4.29). Diese zeigen, dass die Phasenumwandlung oberhalb von 300 °C beginnt und erst bei 450 °C abgeschlossen ist.

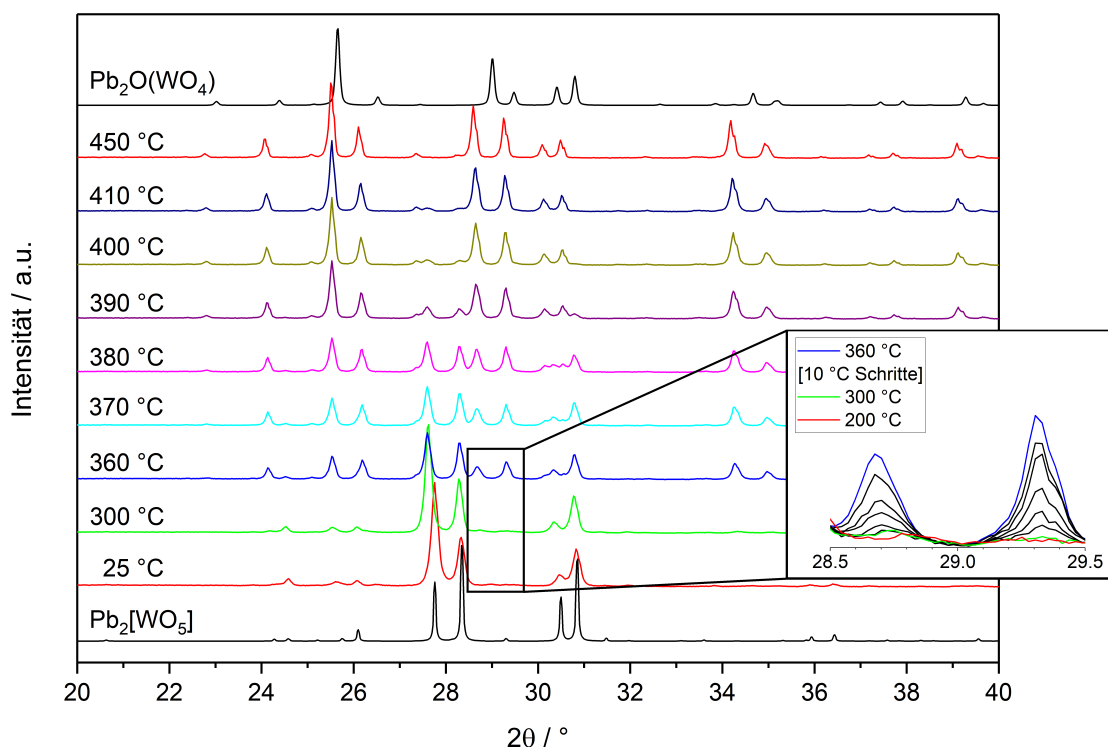


Abbildung 4.29: Temperaturabhängige Pulverdiffraktion der Phasenumwandlung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ zu $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$.

Mittels einer in der Originalquelle nicht gezeigten DSC-Messung bestimmten *Fujita et al.* die Phasenübergangstemperatur auf 330 ± 10 °C. Dies deckt sich ebenfalls grob mit der DSC-Messung meiner Probe (Abb. 4.30). Diese zeigt jedoch zwei endotherme Signale im Bereich 300–440 °C, die von *Fujita et al.* nicht erwähnt wurden. Beim Abkühlen zeigt sich in meiner Messung ein exothermes Signal mit einer *Onset*-Temperatur von 145 °C, woraus ersichtlich wird, dass die Phasenumwandlung zumindest teilweise reversibel ist. Das nach der DSC-Messung aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe zeigt ein Phasengemenge aus beiden Phasen. Der Knick in der DSC-Kühlkurve bei 172 °C rührt von einer Änderung der Kühlrate, die sich aufgrund der Zeitsteuerung des verwendeten DSC-Messgeräts nicht vermeiden lässt. Die schwarze gestrichelte Linie dient der Verdeutlichung und zeigt den ohne Auftreten des exothermen Signals erwarteten Verlauf der DSC-Kühlkurve.

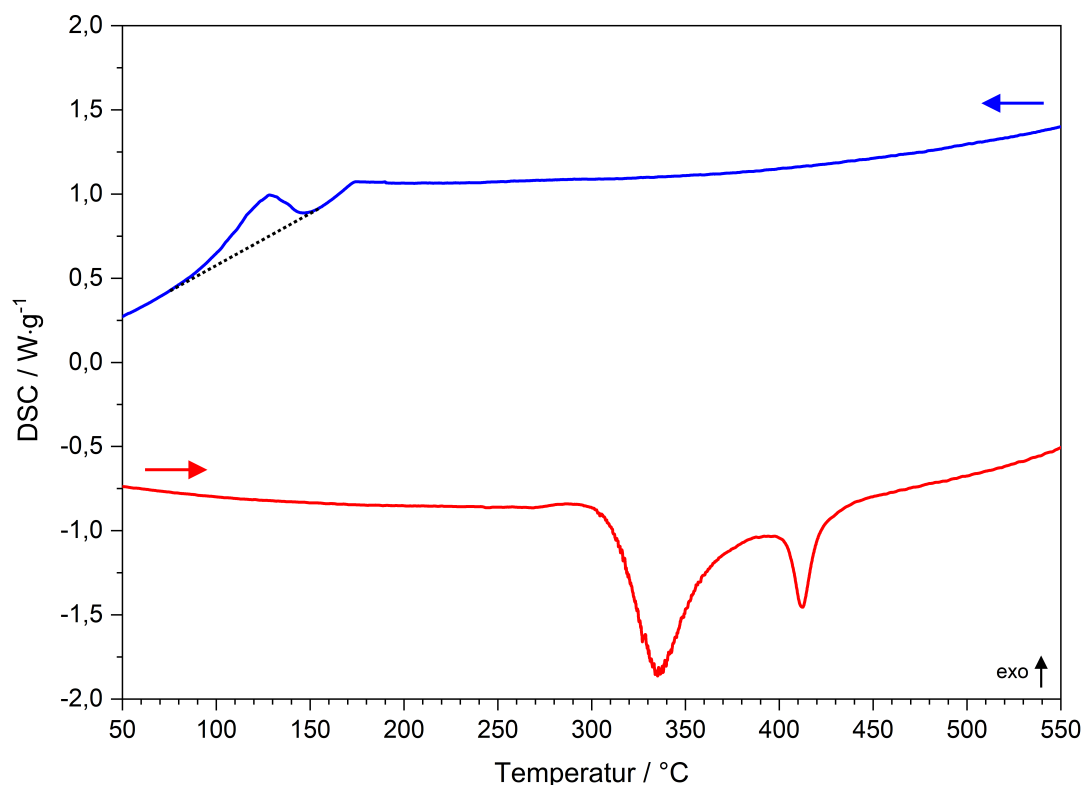


Abbildung 4.30: Heiz- (rot) und Kühlkurve (blau) der DSC-Messung von Pb_2WO_5 im Bereich 50–550 °C.

Auch die temperaturabhängigen Ramanspektren (Abb. 4.31) zeigen erwartungsgemäß das sukzessive Verschwinden der $\nu_s(\text{WO}_6)$ -Bande von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ bei 845 cm^{-1} . Mit steigender Temperatur bildet sich jedoch statt der erwarteten einzelnen $\nu_s(\text{WO}_4)$ -Bande von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ zunächst ein Duplet bei 923 cm^{-1} und 902 cm^{-1} . Zwischen 300 °C und der ersten Messung bei 450 °C ist die Intensität der Bande bei 902 cm^{-1} relativ zu der Bande bei 923 cm^{-1} intensiver. Mit längerer Haltezeit bei 450 °C nimmt deren Intensität jedoch wieder deutlich ab und die $\nu_s(\text{WO}_4)$ -Bande von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ bei 923 cm^{-1} dominiert das Spektrum. Die Ergebnisse der DSC- und der temperaturabhängigen Ramanmessungen deuten auf die Bildung einer intermediären Phase während der rekonstruktiven Phasenumwandlung von eckenverknüpften WO_6 -Oktaederketten in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ zu nichtkondensierten WO_4 -Tetraedern in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ hin. Diese konnte jedoch nicht näher charakterisiert werden und lässt sich auch in den temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. 4.29) nicht identifizieren.

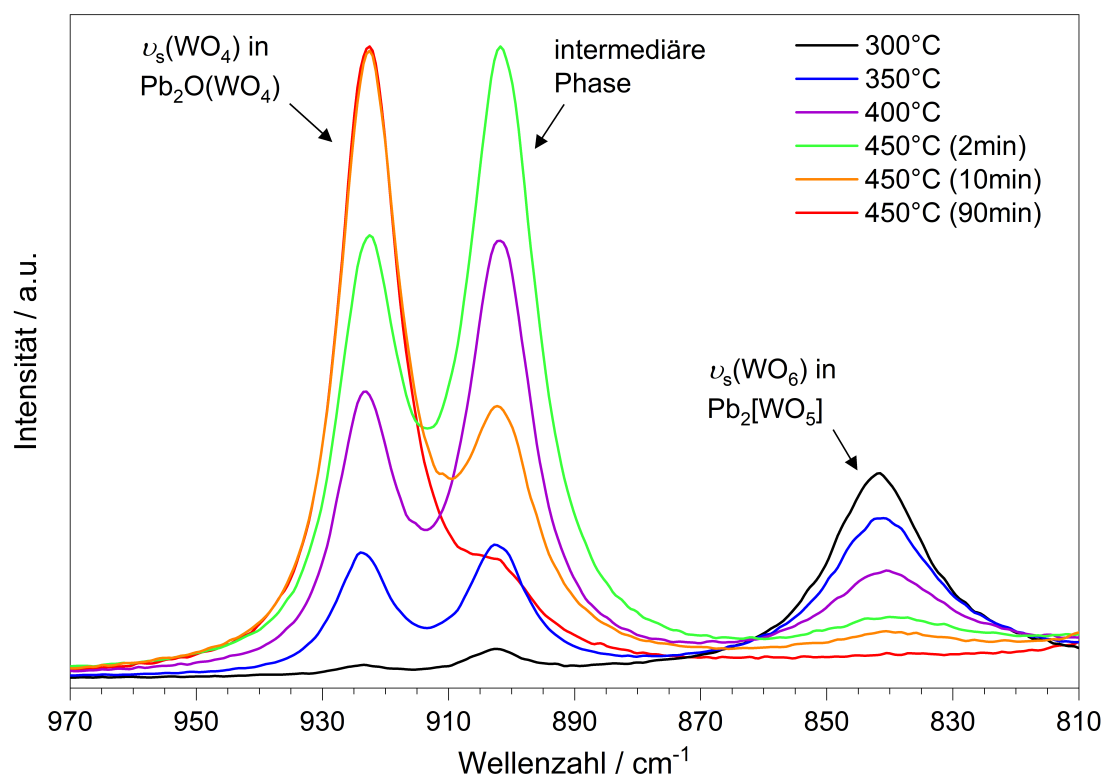


Abbildung 4.31: Temperaturabhängige Ramanmessung der Phasenumwandlung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ zu $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ im Bereich 300–450 °C; es sind nur die symmetrischen W–O-Streckschwingungen gezeigt; die Intensitäten sind normiert.

Die DSC-Messung wurde an der TA Instruments DSC 2920 unter Verwendung eines Standard-Aluminium-Tiegels mit gelochtem Deckel durchgeführt. Die Heiz- und Kühlrate betrug $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, wobei die Kühlrate nur bis 172 °C durch Gegenheizen geregelt wurde und die DSC-Kammer anschließend unkontrolliert abkühlte. Die temperaturabhängigen Ramanmessungen wurden am Thermo Scientific DXR Ramanmikroskop durchgeführt. Dazu wurde die Probe in einer Linkam Heizstation präpariert und diese im Ramanmikroskop platziert. Die Temperatur wurde über die Linkam-Software geregelt und jeweils 2 min nach Erreichen der Solltemperatur wurde manuell eine Ramanmessung gestartet. Die temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden am PANalytical Empyrean Diffraktometer unter Stickstoffatmosphäre in der Anton Paar XRK 900 Reaktionskammer aufgenommen. Die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ und vor jeder Messung wurde die Solltemperatur für 5 min gehalten. Während die DSC-Messung eine teilweise Rückwandlung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ zu $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ beim Abkühlen zeigt, und nach der Messung ein Phasengemenge aus Hoch- und Tieftemperaturphase vorlag, blieb bei der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktion auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ausschließlich die Hochtemperaturmodifikation $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ bestehen. Dies verdeutlicht das bereits von *Fujita et al.* beschriebene Verhalten von Pb_2WO_5 , dass die Rückumwandlung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ zu $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ beim Abkühlen stark von der Vorgeschichte der Probe abhängt. Dabei wird das Verhalten primär von der Größe der einzelnen Kristallite beeinflusst. Diese wiederum hängt von Faktoren wie den Synthesebedingungen, weiteren thermischen Behandlungen oder Verreiben im Mörser ab. Eine schematische Übersicht der Zusammenhänge bei der Phasenumwandlung von Pb_2WO_5 ist in Abb. 4.32 dargestellt.

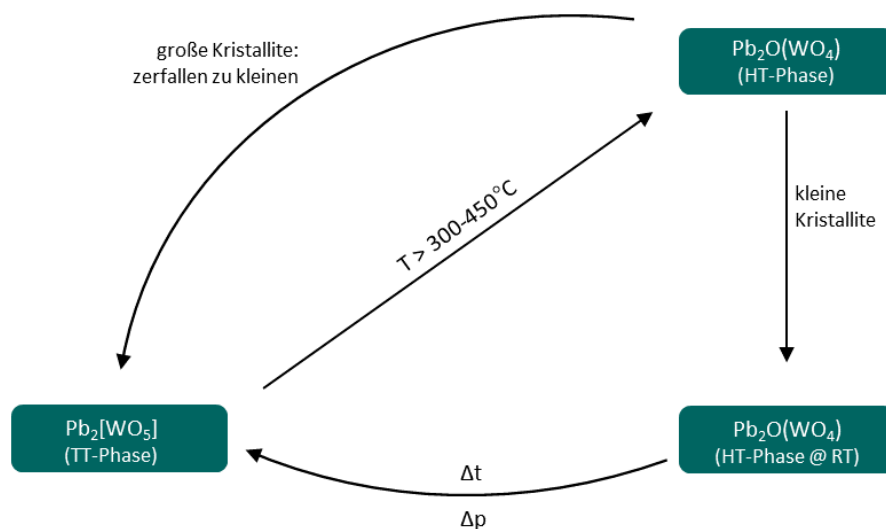


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Vorgänge und Bedingungen bei der Phasenumwandlung zwischen $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$.

Unter Temperatureinfluss wandelt sich $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ im Bereich $300\text{--}450^\circ\text{C}$ vollständig zu $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ um. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleiben kleine Kristallite in der Hochtemperaturmodifikation, während große Kristallite (laut *Fujita et al.* $> 100\text{ }\mu\text{m}$) sich in $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ umwandeln und dabei zu kleineren Kristalliten zerfallen. Dementsprechend lässt sich durch mehrmaliges Aufheizen eines Phasengemisches der beiden Pb_2WO_5 -Modifikationen auf Temperaturen $> 450^\circ\text{C}$ und zwischenzeitliches Verreiben der Probe im Mörser phasenreines $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ bei Raumtemperatur darstellen. Die Beobachtung von *Fujita et al.*, dass sich dieses mit der Zeit (innerhalb weniger Stunden) bei Raumtemperatur in die Tieftemperaturmodifikation umwandelt, konnte nur bei einigen meiner Proben nachvollzogen werden. Andere waren über Wochen stabil. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen von Dr. F. Pielhofer legen jedoch nahe, dass die Phasenumwandlung in Pb_2WO_5 auch eine Druckabhängigkeit besitzt. Dementsprechend ist $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ bei geringem Zellvolumen der Einheitszelle energetisch günstiger als $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ (Abb. 4.33 links). Aus den Rechnungen ergibt sich ein kritischer Druck von ca. 2.3 GPa (Abb. 4.33 rechts).

Dieses Verhalten konnte mittels druckabhängiger Ramanspektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 4.34). Wie bei der temperaturabhängigen Phasenumwandlung lässt sich diese auch hierbei am besten anhand der Positionsänderung der symmetrischen Streck-schwingung ν_s der WO_4 - bzw. WO_6 -Banden im Bereich $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ nachvollziehen. Laut diesen Messungen ist die Phasenumwandlung bei ca. 1.8 GPa abgeschlossen. Trotz der relativ großen Ungenauigkeit der Druckbestimmung mittels Rubin-Fluoreszenz in diesem Druckbereich zeigen die Messungen eindeutig eine druckinduzierte Phasenumwandlung in der Größenordnung, die sich aus den DFT-Rechnungen ergibt. Die druckabhängigen Ramanmessungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Winkler an der Universität Frankfurt in einer Diamantstempelzelle durchgeführt.

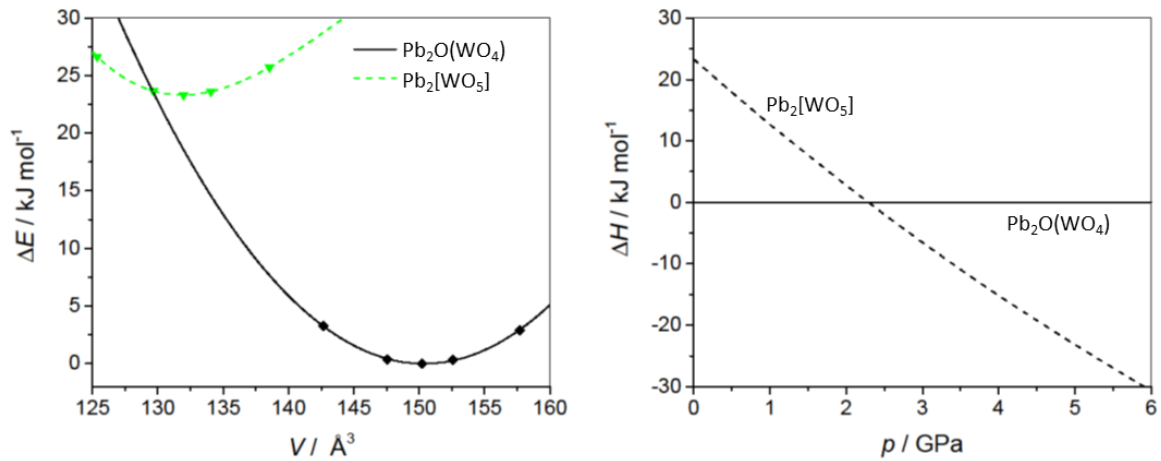


Abbildung 4.33: Aus den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ergibt sich eine Druckabhängigkeit der Phasenumwandlung zwischen $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$; das Zellvolumen wurde auf eine Formeleinheit normiert.

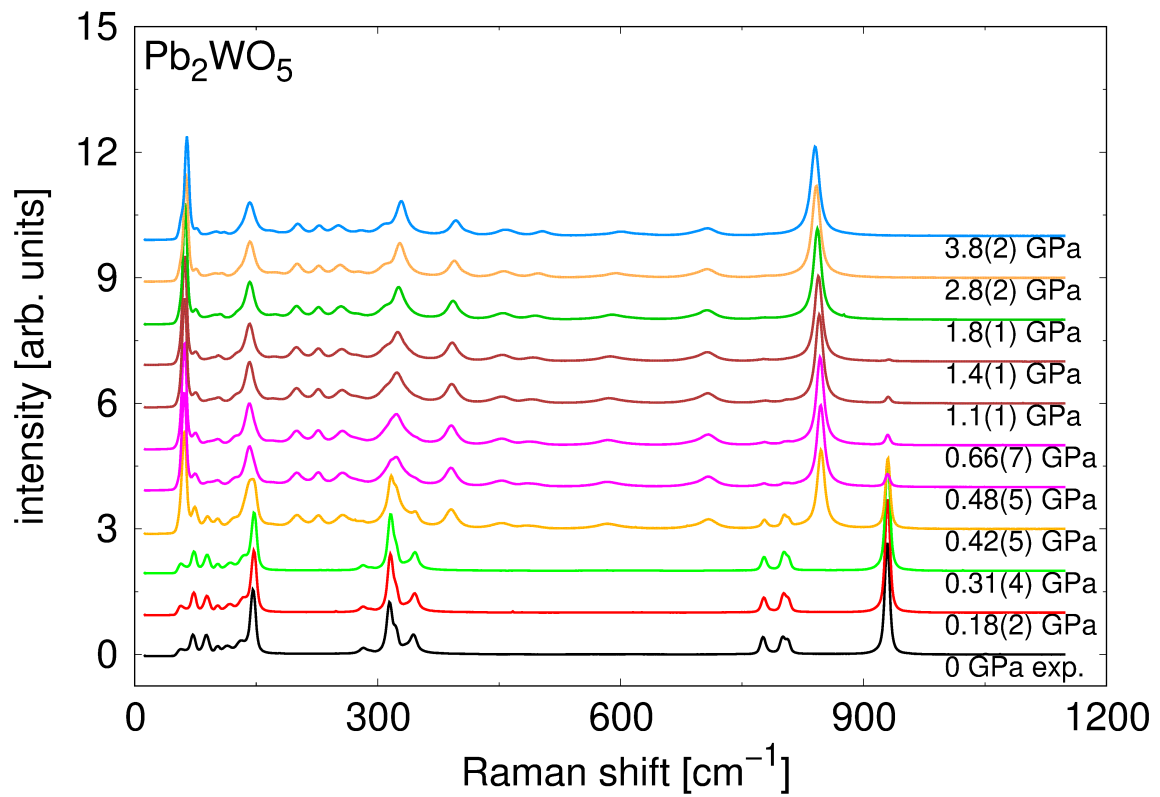


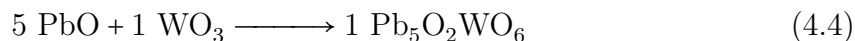
Abbildung 4.34: Druckabhängige Ramanmessung der Phasenumwandlung von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ zu $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ bei Raumtemperatur im Bereich 0–3.8 GPa.

4.3 $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$

Bei den Versuchen im System $\text{PbO}-\text{WO}_3$ wurde regelmäßig eine unbekannte Nebenphase in den Pulverdiffraktogrammen beobachtet. Dessen Kristallstruktur konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Außerdem wurden die schwingungsspektroskopischen, thermischen und optischen Eigenschaften der undotierten Verbindung untersucht. Obwohl $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ nur bis 890°C thermisch stabil ist, deuten die Ergebnisse auf eine hohe thermodynamische Stabilität der Verbindung hin.

4.3.1 Synthese

Phasenreines $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ wurde in einer Festkörperreaktion aus PbO und WO_3 gemäß Gleichung 4.4 dargestellt.



Die Edukte wurden im Verhältnis 5 : 1 eingewogen, mit etwas Aceton verrieben und in einen Silbertiegel gefüllt. Nach dem Trocknen über Nacht im Trockenschrank bei 180°C wurde der Silbertiegel verschraubt und in einer Silicaglasampulle unter Vakuum mit $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 650°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 24 h gehalten bevor mit $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ liegt als feines, gelbes Pulver vor. Die Phasenreinheit wurde röntgenografisch bestätigt (Abb. 4.35).

Einkristalle von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ wurden aus der Umsetzung von Pb_2WO_5 (Gemenge aus Hoch- und Tieftemperaturphase) mit LiF erhalten. Das Eduktgemenge wurde im Verhältnis 1 : 1 eingewogen, im Achatmörser vermahlen und in einem Korundschiff mit $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 800°C erhitzt, dort für 24 h gehalten und anschließend mit $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ abgekühlt. Neben den Ausgangsverbindungen $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ zeigte das Pulverdiffraktogramm auch Reflexe von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$.

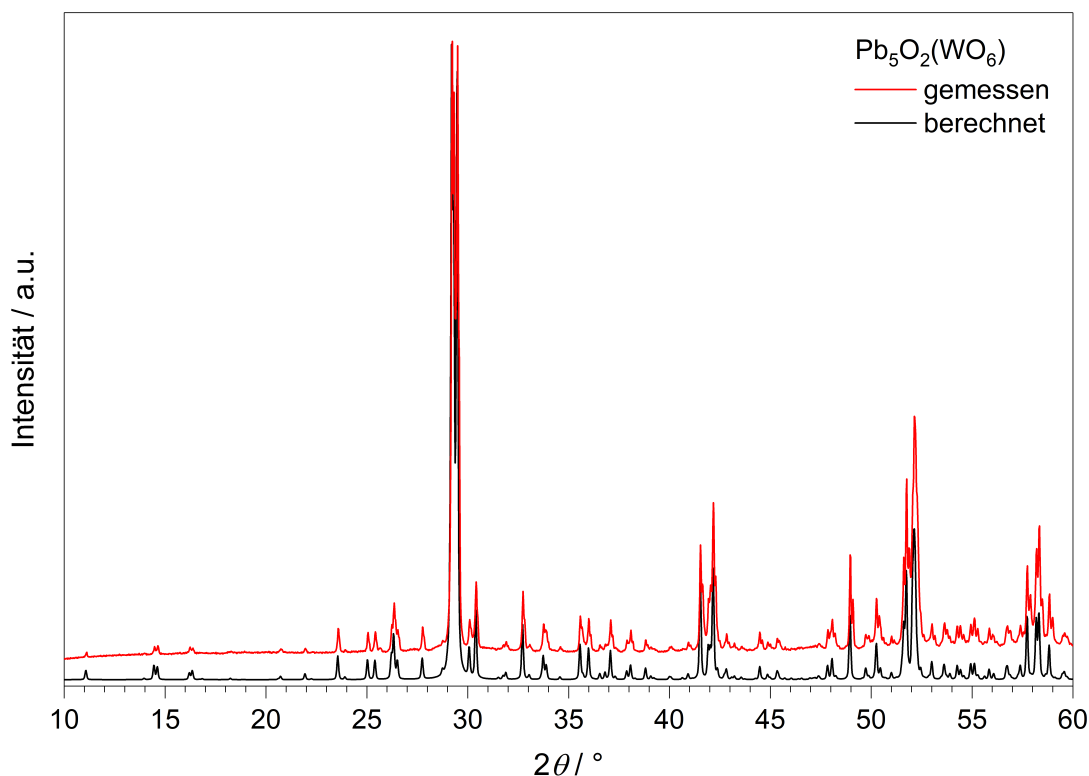


Abbildung 4.35: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$.

4.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall der Größe $0.04 \times 0.03 \times 0.01 \text{ mm}^3$ isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. Am Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 35645 Reflexintensitäten vermessen. Von den 4188 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.0375$) wurden 3809 beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.020$ und $wR_2 = 0.029$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4.26 bis 4.28 aufgelistet.

Tabelle 4.25: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1347.80
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a / \AA	7.4379(2)
b / \AA	12.1115(4)
c / \AA	10.6171(3)
β / $^\circ$	90.6847(8)
Zellvolumen / \AA^3	956.36(5)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	9.361
Kristallgröße / mm^3	$0.04 \times 0.03 \times 0.01$
Kristallform	Plättchen
Farbe	schwach gelb
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	99.694
$F(000)$	2192
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	283(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 12 \pm 19 \pm 17$
Messbereich / $^\circ$	$2.551 \leq \theta \leq 34.994$
gemessene Reflexintensitäten	35645
symmetrieunabhängige Reflexe	4188
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	3809
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.3641 / 0.7494
R_{int}	0.038
verfeinerte Parameter Restraints	128 0
R_σ	0.020
R_1 (alle Daten)	0.020
wR_2 (alle Daten)	0.029
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0080P)^2 + 1.2861P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.097
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.58 / 2.85

Tabelle 4.26: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Pb1	4e	1.36849(2)	0.15217(2)	0.58620(2)	0.01069(3)
Pb2	4e	0.88150(2)	0.12566(2)	0.55548(2)	0.01185(3)
Pb3	4e	1.10157(2)	0.10763(2)	0.89792(2)	0.01257(3)
Pb4	4e	1.16800(2)	0.12413(2)	0.25882(2)	0.01233(3)
Pb5	4e	0.61259(2)	0.10797(2)	-0.08962(2)	0.01007(3)
W1	4e	0.65243(2)	0.11168(2)	0.22441(2)	0.00749(3)
O1	4e	0.4487(3)	0.07060(19)	0.1025(2)	0.0103(4)
O2	4e	0.8227(3)	0.07363(19)	0.0646(2)	0.0119(4)
O3	4e	0.8543(3)	0.1542(2)	0.3094(3)	0.0181(5)
O4	4e	0.4969(4)	0.1210(2)	0.3507(3)	0.0235(6)
O5	4e	0.6881(4)	-0.0460(2)	0.2462(2)	0.0167(5)
O6	4e	0.6228(3)	0.25353(19)	0.1498(3)	0.0165(5)
O7	4e	0.8773(3)	0.05335(19)	0.7709(2)	0.0128(5)
O8	4e	1.1513(3)	0.0713(2)	0.4728(2)	0.0113(4)

Tabelle 4.27: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0.00844(5)	0.01434(5)	0.00930(6)	0.00090(4)	0.00054(4)	-0.00247(4)
Pb2	0.00935(5)	0.01376(6)	0.01248(6)	0.00054(4)	0.00172(4)	0.00138(4)
Pb3	0.01195(6)	0.01118(5)	0.01454(6)	-0.00376(4)	-0.00136(4)	0.00047(4)
Pb4	0.01512(6)	0.01026(5)	0.01163(6)	-0.00021(4)	0.00121(4)	-0.00022(4)
Pb5	0.01255(6)	0.00804(5)	0.00958(5)	0.00128(4)	-0.00130(4)	-0.00048(4)
W1	0.00735(5)	0.00877(5)	0.00638(5)	-0.00019(4)	0.00071(4)	0.00019(4)
O1	0.0115(11)	0.0104(10)	0.0089(11)	0.0006(8)	-0.0010(8)	-0.0011(8)
O2	0.0130(11)	0.0134(10)	0.0094(11)	0.0019(9)	-0.0005(9)	0.0009(8)
O3	0.0098(12)	0.0294(14)	0.0151(13)	-0.0049(11)	0.0007(9)	0.0013(10)
O4	0.0178(14)	0.0393(17)	0.0134(13)	-0.0055(12)	0.0053(10)	-0.0038(12)
O5	0.0207(13)	0.0146(11)	0.0149(13)	0.0076(9)	0.0039(10)	0.0032(9)
O6	0.0120(12)	0.0107(10)	0.0269(14)	0.0040(10)	-0.0026(10)	-0.0011(9)
O7	0.0151(12)	0.0118(10)	0.0115(11)	-0.0011(9)	-0.0013(9)	-0.0002(9)
O8	0.0081(10)	0.0158(11)	0.0101(11)	-0.0014(9)	0.0005(8)	-0.0016(8)

Tabelle 4.28: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / Å	\varnothing / Å
Pb1–O	4	2.230(2)–2.714(3)	} 2.44(20)
Pb2–O	5	2.296(2)–2.640(3)	
Pb3–O	4	2.231(2)–2.773(3)	
Pb4–O	5	2.198(2)–2.760(2)	
Pb5–O	5	2.214(2)–2.871(3)	
Pb–O (ohne O7/O8)		2.214(2)–2.871(3)	2.49(21)
O7–Pb	4	2.198(2)–2.564(3)	} 2.34(12)
O8–Pb	4	2.296(2)–2.416(2)	
W1–O	6	1.785(3)–2.179(3)	1.94(13)
Atome		Winkel / °	\varnothing / °
Pb–O7–Pb		98.55(9)–119.15(10)	} 109.4(8.2)
Pb–O8–Pb		98.85(9)–124.90(10)	
O–W1–O ^{a)}		78.74(10)–100.51(13)	89.8(6.4)
O–W1–O ^{b)}		162.23(11)–170.56(11)	167.7(3.9)

^{a)}: benachbarte Sauerstoffatome; ^{b)}: gegenüberliegende Sauerstoffatome

4.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kristallstruktur ist isotyp zu $\text{Pb}_5\text{O}_2[\text{TeO}_6]$ [97] und besteht aus $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$ -Oligomeren und $[\text{WO}_6]^{6-}$ -Oktaedern (Abb. 4.36). Diese liegen im Verhältnis 1 : 2 vor und bilden Schichten parallel zur (010)-Ebene, wobei die Einheiten in [100]-Richtung alternieren (Abb. 4.37).

Das $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$ -Oligomer besteht aus vier kantenverknüpften OPb_4 -Tetraedern (Abb. 4.38). Die Pb–O-Abstände innerhalb der Tetraeder liegen im Bereich 2.20–2.56 Å ($\varnothing = 2.34$ Å) und entsprechen somit der Summe der Ionenradien von 2.36 Å [83]. Die Pb–O–Pb-Winkel betragen 98.6–124.9° ($\varnothing = 109.4^\circ$). Nach der Methode von *Balić-Žunić* und *Makovicky* (Abschnitt 3.4.2) beträgt die Abweichung von der Tetraedersymmetrie 4.62 % (O7) bzw. 2.44 % (O8). Detaillierte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.28 aufgelistet.

Die $[\text{WO}_6]^{6-}$ -Einheit weicht deutlich von der Oktaedersymmetrie ab (Abb. 4.39). Die W–O-Abstände betragen 1.79–2.18 Å ($\varnothing = 1.94$ Å) und entsprechen somit im Durchschnitt der Summe der Ionenradien von 1.97 Å [83]. Die O–W–O-Winkel liegen im Bereich 78.7–100.5° (benachbarte Sauerstoffatome; $\varnothing = 89.8^\circ$) bzw. 162.2–170.6° (gegenüberliegende Sauerstoffatome; $\varnothing = 167.7^\circ$). Die Auslenkung des Zentralatoms aus dem Zentrum des umgebenden Koordinationspolyeders tritt bei oktaedrisch umgebenen d^0 -Übergangsmetallen häufig auf [82].

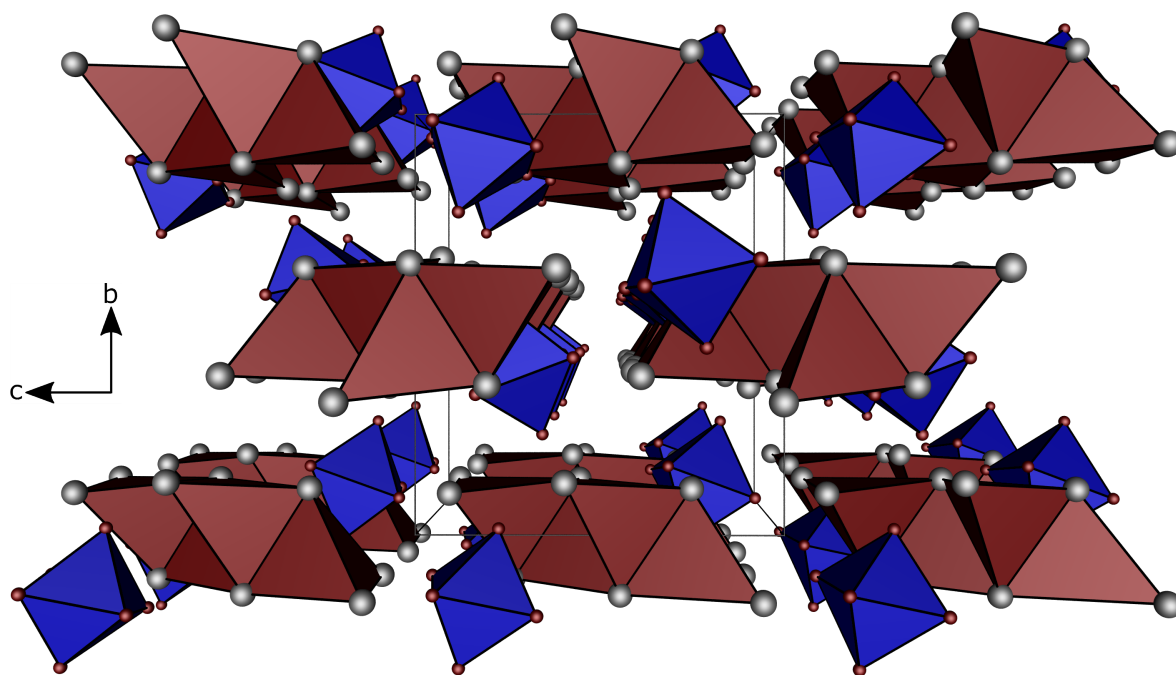


Abbildung 4.36: Kristallstruktur von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ in Blickrichtung [100]; Zentralprojektion; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau, OPb_4 -Tetraeder rot.

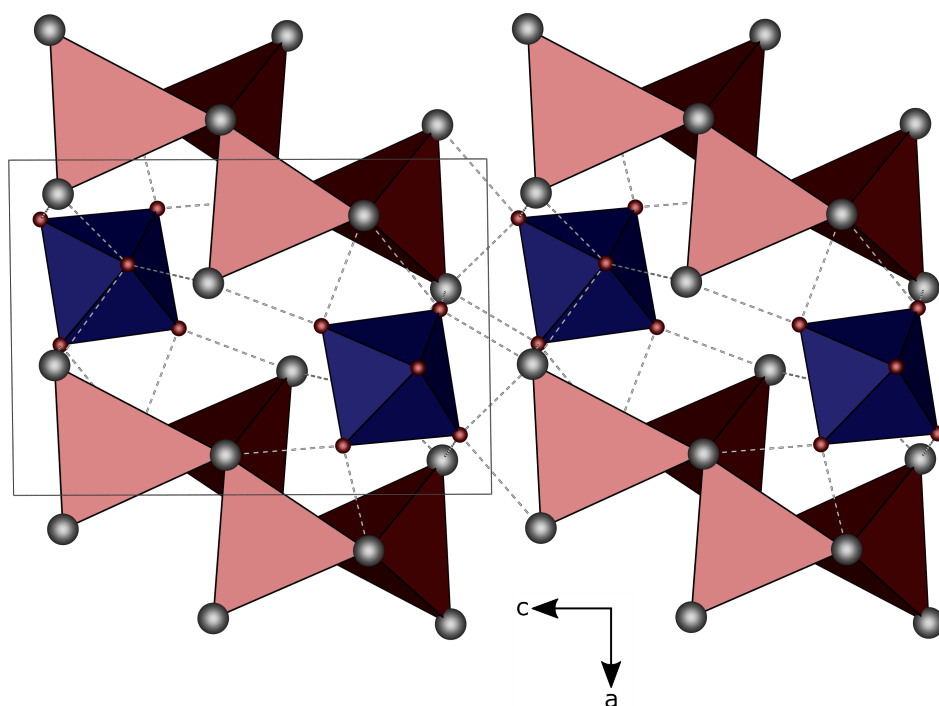


Abbildung 4.37: Kristallstruktur von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ in Blickrichtung [010]; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau, OPb_4 -Tetraeder rot; die Pb-O-Bindungen zwischen den Polyedern sind als gestrichelte, graue Linien gekennzeichnet; deren Bindungslängen betragen 2.21–2.87 Å, wobei gemäß den Ergebnissen der MAPLE-Berechnung nur Pb-O-Bindungen < 3.0 Å berücksichtigt wurden.

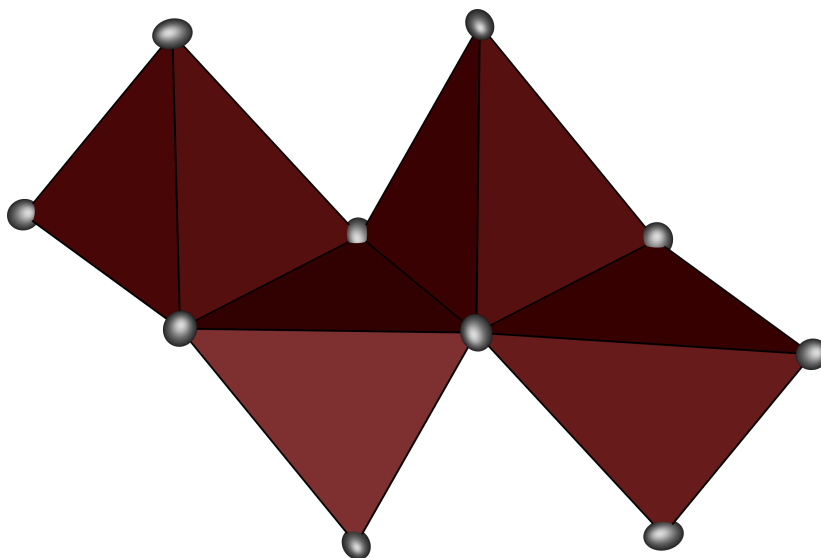


Abbildung 4.38: Das $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$ -Oligomer in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; die Bleiatome (grau) sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt, die OPb_4 -Tetraeder in rot.

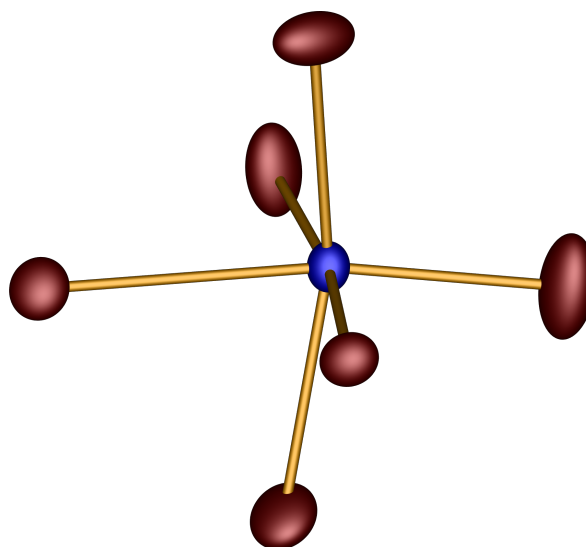


Abbildung 4.39: Die $[\text{WO}_6]^{6-}$ -Einheit in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Wolfram blau, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

Insgesamt gibt es fünf kristallografisch unterscheidbare Pb-Atomlagen in der Struktur von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ (Abb. 4.40). Die Bleiatome sind vier- bzw. fünffach durch Sauerstoffatome koordiniert und bilden jeweils die Spitze einer trigonalen Pyramide mit einem (Pb1 und Pb3) bzw. zwei (Pb2, Pb3 und Pb4) zusätzlich koordinierten Sauerstoffatomen. Die Pb–O-Abstände in den Pb-Koordinationspolyedern liegen im Bereich 2.20–2.87 Å ($\sigma = 2.44$ Å). Im Mittel sind die Pb–O-Abstände zwischen den O_4Pb_{10} -Oligomeren und den WO_6 -Oktaedern (gestrichelte Linien in Abb. 4.37) mit einem Durchschnittswert von 2.49 Å etwas länger als innerhalb der OPb_4 -Tetraeder ($\sigma = 2.34$ Å). Anders als bei $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ unterscheiden sich in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome O7 und O8 (im Zentrum des OPb_4 -Tetraeders) nicht signifikant von denen der Sauerstoffatome des WO_6 -Oktaeders.

Diese Beschreibung der Pb-Koordination weicht von der des isotypen $\text{Pb}_5\text{O}_2[\text{TeO}_6]$ [97] ab. Dort geben die Autoren Pb-Koordinationszahlen von sechs bzw. acht an, wobei Pb–O-Abstände von 2.20–3.55 Å in Betracht gezogen werden. Basierend auf den MAPLE- und ECoN-Rechnungen im folgenden Abschnitt 4.3.4 wurden bei $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ nur Pb–O-Abstände < 3.0 Å einbezogen.

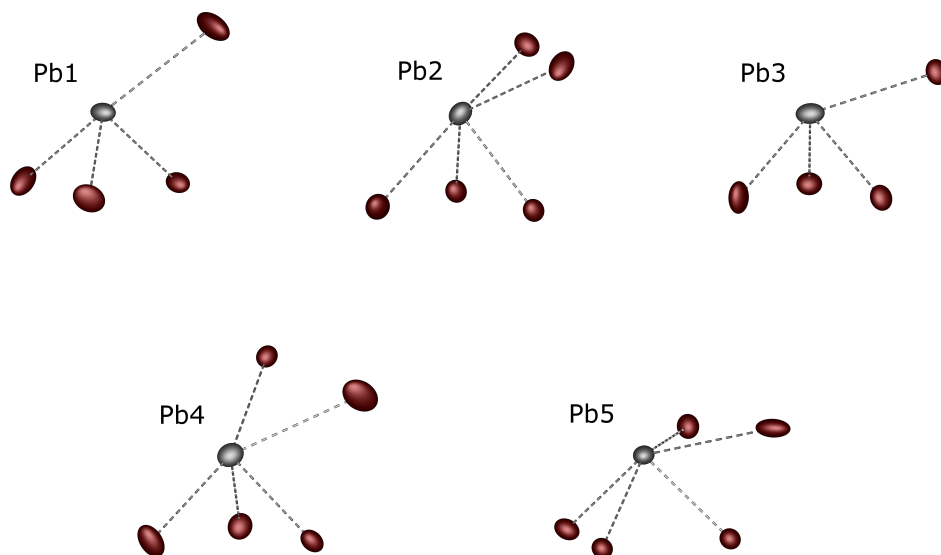


Abbildung 4.40: Koordinationsumgebungen der Bleiatome in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; Blei grau, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

4.3.4 Gitterenergetische Rechnungen

Zur Bestätigung des Strukturmodells aus der Röntgenstrukturanalyse wurde die elektrostatische Konsistenz von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ nach dem MAPLE-Konzept untersucht. Als Referenzverbindungen dienen die orthorhombische Modifikation von α -PbO (Massicotit) (ICSD-Nr. 15403) [95] sowie die monokline Modifikation von WO_3 (ICSD-Nr. 16080) [86]. Die Werte und das Ergebnis der Berechnungen sind in Tabelle 4.29 aufgeführt. Mit einer Abweichung von $\Delta = 0.20\%$ gilt das Strukturmodell als elektrostatisch konsistent.

Tabelle 4.30 listet die Beiträge der einzelnen Sauerstoffatome zu den effektiven Koordinationszahlen (ECoN) der Bleiatome auf. Daraus ist ersichtlich, dass nur Sauerstoffatome bis zu einem Pb–O-Abstand von bis zu 3.0 \AA einen signifikanten Beitrag leisten.

Tabelle 4.29: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen zu $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
α -PbO	3636
WO_3	26087
5 α -PbO + WO_3	44267
$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$	44356
$\Delta = 0.20\%$	

Tabelle 4.30: Beiträge der Sauerstoffatome zu den Koordinationsumgebungen der Bleiatome in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; die jeweils durch eine horizontale Linie abgetrennten Atome mit Abständen von mehr als 3.0 Å liefern keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / Å	Beitrag zu ${}^1\text{ECoN}$	Beitrag zu ${}^n\text{ECoN}$
Pb1	O8	2.23	1.082	1.092
	O5	2.24	1.057	1.066
	O6	2.26	0.989	0.998
	O4	2.71	0.137	0.140
	O3	3.34	0.000	0.000
Pb2	O8	2.30	1.308	1.336
	O8	2.42	1.007	1.036
	O7	2.45	0.925	0.954
	O6	2.51	0.771	0.799
	O3	2.64	0.501	0.525
	O4	3.57	0.000	0.000
Pb3	O7	2.23	1.164	1.185
	O2	2.30	0.984	1.005
	O5	2.32	0.920	0.941
	O2	2.77	0.120	0.128
	O4	3.13	0.004	0.005
Pb4	O7	2.20	1.342	1.434
	O8	2.36	0.910	1.008
	O3	2.43	0.754	0.851
	O4	2.62	0.354	0.429
	O1	2.76	0.171	0.222
	O2	3.33	0.001	0.001
Pb5	O1	2.21	1.271	1.334
	O2	2.29	1.078	1.142
	O1	2.43	0.718	0.780
	O7	2.56	0.434	0.487
	O5	2.87	0.074	0.092
	O6	3.09	0.010	0.014

$n = 3$ für Pb1, Pb2, Pb3; $n = 4$ für Pb3, Pb4

4.3.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Ramanspektren polykristalliner Proben von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ (Abb. 4.41) wurden im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. $1850\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ (Raman) aufgenommen. Die Spektren zeigen oberhalb von 1000 cm^{-1} keine Banden, wodurch das Vorliegen von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Erwartungsgemäß weisen beide Spektren eine große Ähnlichkeit zu denen von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ auf (vgl. Abschnitt 4.2.6). Eine grobe Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Molekülschwingungen erfolgt anhand der mittels DFT berechneten Bandenlagen (Tabelle 4.31). Diese sind zwar relativ zu den beobachteten Banden verschoben, weisen jedoch ein entsprechendes Muster der Abstände zwischen den Banden auf. In $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ liegen die symmetrischen W–O-Streckschwingungen der WO_6 -Oktaeder bei 825 cm^{-1} (IR) bzw. 835 cm^{-1} (Raman). Die asymmetrischen W–O-Streckschwingungen treten jeweils im Bereich $750\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ auf. Unterhalb von 475 cm^{-1} folgen diverse Deformations- und Gitterschwingungen.

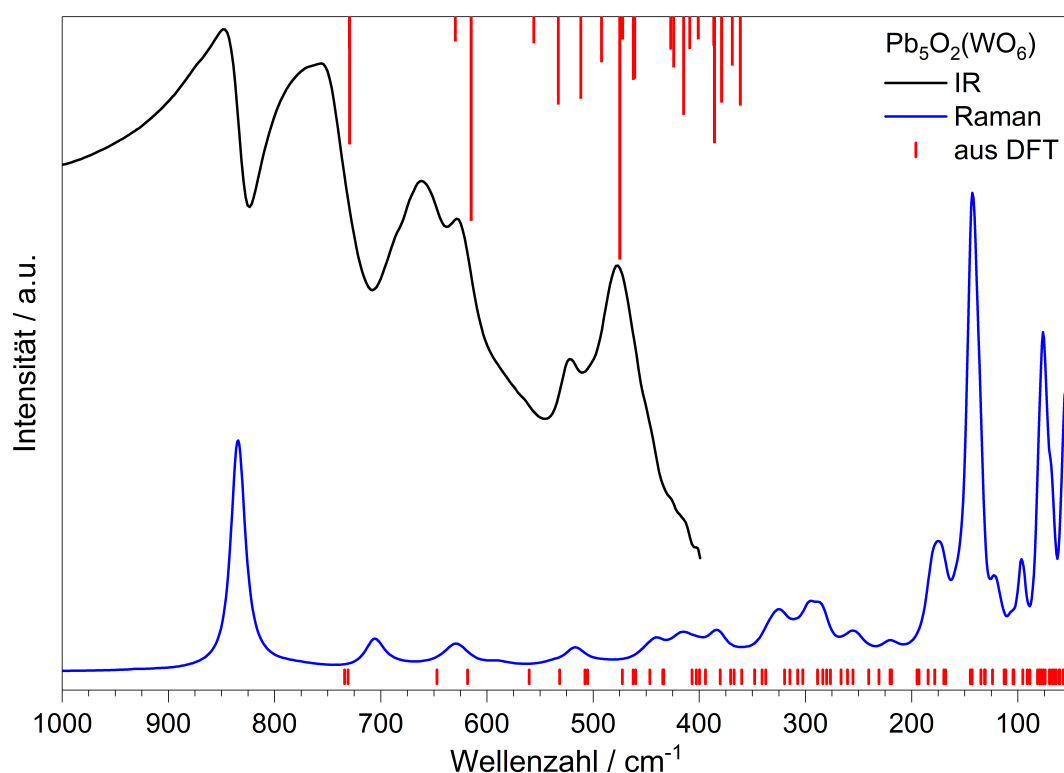


Abbildung 4.41: IR- (schwarz) und Ramanspektrum (blau) von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1000 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

Tabelle 4.31: Beobachtete IR- bzw. Ramanbanden von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ sowie deren Zuordnung

IR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	Zuordnung
825	835	$\nu_s(\text{WO}_6)$
708	706	$\nu_{as}(\text{WO}_6)$
638, 595	630	$\nu_{as}(\text{WO}_6)$
545, 510	516	$\nu_{as}(\text{WO}_6)$
< 475	< 475	$\delta(\text{WO}_6)$, Gitterschwingungen

4.3.6 Thermische Analyse

Das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchungen von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ unter Stickstoff im Bereich 30–1400 °C ist in Abb. 4.42 dargestellt. Die Verbindung ist bis 890 °C stabil. Anschließend nimmt die Masse in einer einzelnen Stufe um 56.1 % ab. Da dieser Schritt nicht während der Heiz- oder Haltephase abgeschlossen ist, und aufgrund des Aufschmelzens der Probe eine anschließende Pulverdiffraktion nicht möglich war, ist eine Aussage über mögliche Zersetzungsprodukte bzw. Rückstände nicht möglich. Die Messung wurde an der Netzsch STA 409 PC Luxx mit einer Stickstoffflussrate von $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

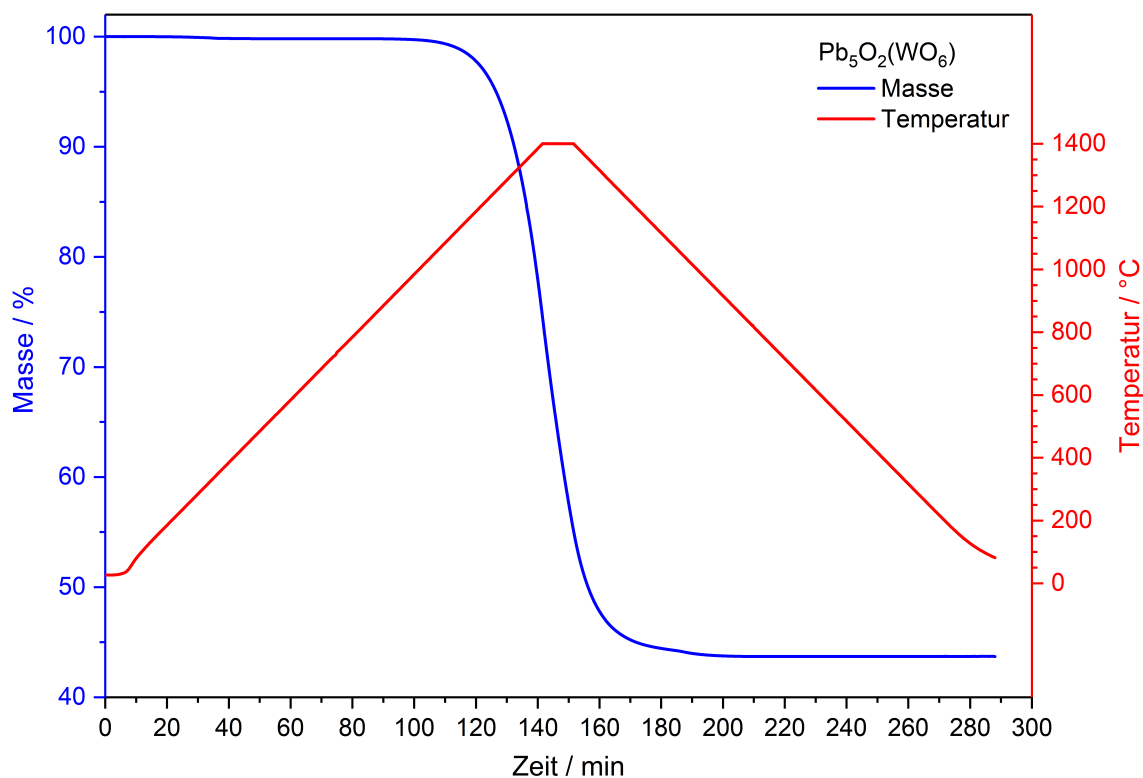


Abbildung 4.42: TGA-Kurve (blau) von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ unter Stickstofffluss; die rote Linie gibt das Temperaturprofil der Messungen wieder.

4.3.7 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ (Abb. 4.43) zeigt eine relativ steile Absorptionskante, deren Zentrum bei 440 nm liegt. Dies ist im Einklang zur gelben Körperfarbe. Die optische Bandlücke beträgt knapp 3 eV. Pb^{2+} -Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Versuche zur Dotierung mit Europium führten nicht zu phasenreinen Proben, weshalb auf eine spektroskopische Charakterisierung dieser Proben verzichtet wird.

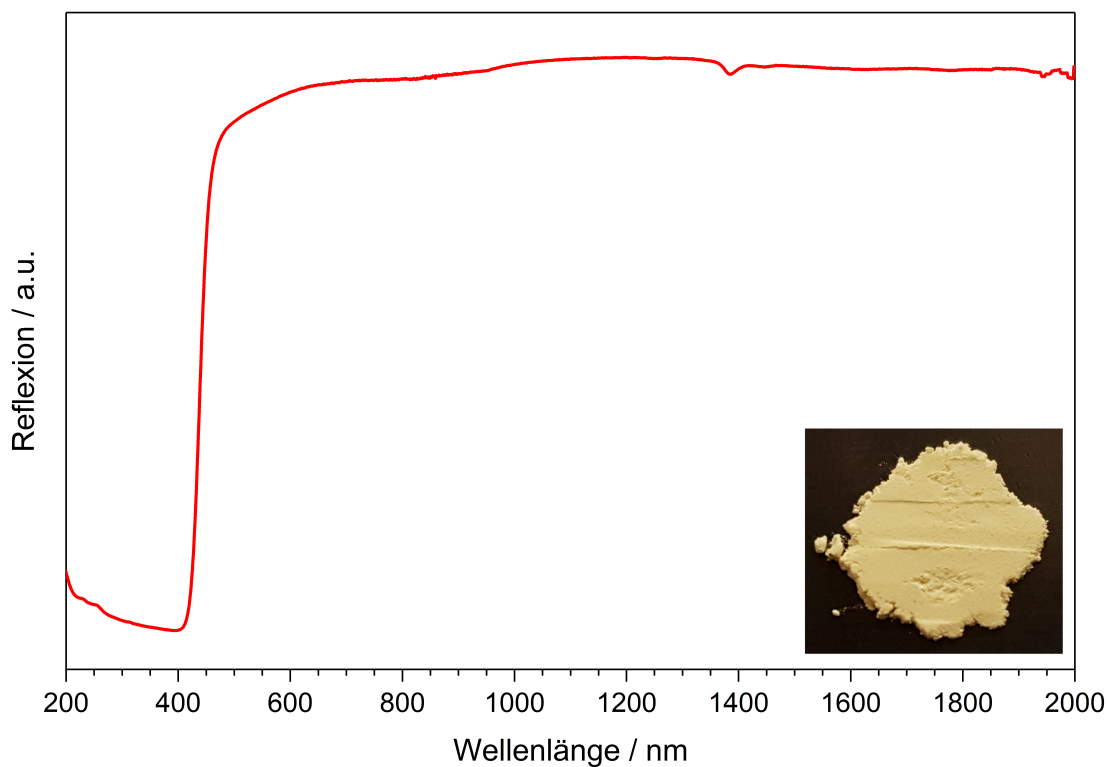


Abbildung 4.43: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$; das Foto zeigt eine Pulverprobe unter Tageslicht.

5 Das Antimonborat SbB_3O_6

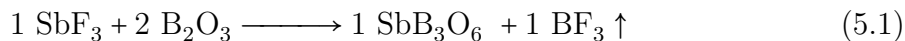
In Boraten können die Boratome sowohl trigonal-planer (BO_3) als auch tetraedisch (BO_4) koordiniert werden. Durch die vielen Möglichkeiten der Vernetzung der einzelnen Borateinheiten zu Ketten, Ringen, Ebenen und dreidimensionalen Netzwerken zeigt die Verbindungsklasse der Borate eine enorme strukturelle Vielfalt. Da bereits die Grundbausteine BO_3 und BO_4 nichtzentrosymmetrisch sind, neigen Borate dazu auch in nichtzentrosymmetrischen Kristallstrukturen zu kristallisieren. Dementsprechend sind einige Borate mit interessanten nichtlinear-optischen Eigenschaften bekannt, wie LiB_3O_5 (LBO), CsB_3O_5 (CBO), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) [98] und BiB_3O_6 (BIBO) [99]. Mit Seltenerdaktivatoren dotiert finden Borate auch als Leuchtstoffe eine Anwendung, wie z.B. $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ [100].

Während von einigen Boraten, wie z.B. BiB_3O_6 , mehrere Modifikationen bekannt sind [101], ist von Zinn bislang nur ein einziges, unter Hochdruck synthetisiertes Borat, SnB_4O_7 [102], bekannt. Von Antimon hingegen ist bislang gar kein kristallines Borat in der Literatur beschrieben, vielmehr ist Antimon als exzellenter Glasbildner im System $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ bekannt [103].

Borat-Synthesen beruhen üblicherweise auf einer Festkörperreaktion des Metalloxides mit Bortrioxid oder einer hydrothermalen Synthese eines wasserlöslichen Metallsalzes mit Borsäure. Durch einen neuen Syntheseansatz mit BF_3 als Abgangsgruppe gelang in dieser Arbeit erstmals die Synthese eines kristallinen Antimonborats, welches im Folgenden beschrieben wird.

5.1 Synthese

Phasenreines SbB_3O_6 wurde in einer Festkörperreaktion aus SbF_3 und B_2O_3 gemäß Gleichung 5.1 dargestellt.



Die Edukte wurden in der Glovebox im Verhältnis 1 : 2 eingewogen, miteinander verrieben und in einen Silbertiegel gefüllt. Dieser wurde in eine Silicaglasampulle gegeben und das Eduktgemenge vor dem Verschließen der Ampulle an der Abschmelzanlage bei 90°C im Vakuum ausgeheizt. Die Reaktion lief anschließend bei 300°C über einen Zeitraum von 150 h ab. Die Heiz- und Kühlrate betrug $25^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Phasenreinheit wurde röntgenografisch bestätigt (Abb. 5.1).

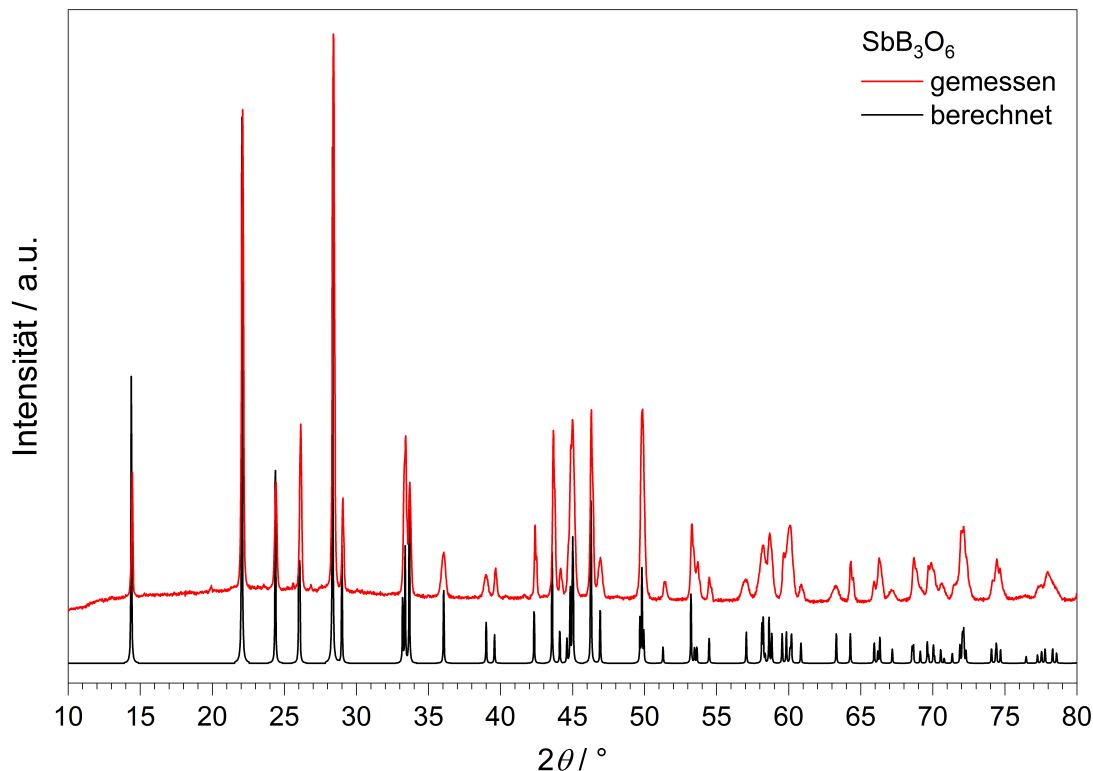


Abbildung 5.1: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von SbB_3O_6 .

5.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. An einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 5055 Reflexintensitäten vermessen. Alle 1821 symmetrieunabhängigen Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.025$) wurden auch beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.017$ und $wR_2 = 0.029$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 5.2 bis 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SbB_3O_6 ; Standardabweichungen in Klammern

Formel	SbB_3O_6
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	250.18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$ (Nr. 5)
a / \AA	7.1207(3)
b / \AA	4.9784(2)
c / \AA	6.3980(3)
β / $^\circ$	105.8581(11)
Zellvolumen / \AA^3	218.175(16)
Z	2
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.808
Kristallgröße / mm^3	$0.030 \times 0.020 \times 0.005$
Kristallform	Plättchen
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	6.265
$F(000)$	228
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	298(2)
Indexbereich $h k l$	$-12-14$ ± 9 ± 12
Messbereich / $^\circ$	$2.551 \leq \theta \leq 34.994$
gemessene Reflexintensitäten	5055
symmetrieunabhängige Reflexe	1821
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	1821
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.6833 / 0.7489
R_{int}	0.025
verfeinerte Parameter Restraints	48 1
Flack-Parameter x	0.066(15)
R_σ	0.032
R_1 (alle Daten)	0.017
wR_2 (alle Daten)	0.029
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0058P)^2 + 0P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.051
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	$-0.825 / 1.055$

Tabelle 5.2: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in SbB_3O_6 ; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sb1	$2a$	0	0.70226(2)	0	0.00675(4)
B1	$2b$	0	0.9722(5)	$1/2$	0.0061(4)
B2	$4c$	0.7454(3)	0.6256(4)	1.3021(3)	0.0069(3)
O1	$4c$	0.8527(2)	1.1413(2)	0.5471(2)	0.0087(2)
O2	$4c$	0.9068(2)	0.7913(3)	1.3113(2)	0.00775(19)
O3	$4c$	0.6987(2)	0.4742(3)	1.1171(2)	0.0134(3)

Tabelle 5.3: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in SbB_3O_6 ; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.00571(5)	0.00649(5)	0.00814(5)	0	0.00205(3)	0
B1	0.0060(9)	0.0080(9)	0.0054(8)	0	0.0033(7)	0
B2	0.0065(7)	0.0091(6)	0.0057(6)	-0.0007(5)	0.0024(5)	-0.0012(5)
O1	0.0095(5)	0.0094(5)	0.0097(4)	0.0021(3)	0.0067(4)	0.0034(3)
O2	0.0072(5)	0.0113(5)	0.0056(4)	-0.0018(4)	0.0032(4)	-0.0033(4)
O3	0.0131(6)	0.0199(7)	0.0088(5)	-0.0064(5)	0.0058(4)	-0.0097(5)

Tabelle 5.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in SbB_3O_6 ; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	\varnothing / \AA
Sb1–O	4	1.9534(15)–2.3081(13)	2.13(18)
B1–O1 (2×)	} 4	1.439(2)	} 1.47(3)
B1–O2 (2×)		1.507(2)	
B2–O1	} 3	1.339(2)	} 1.37(3)
B2–O2		1.403(2)	
B2–O3		1.365(2)	
Atome	Winkel / $^\circ$		\varnothing / $^\circ$
O–B1–O	106.57(19)–111.63(7)		109.5(1.8)
O–B2–O	111.34(15)–127.27(17)		119.9(6.6)

5.3 Kristallstrukturbeschreibung

SbB_3O_6 kristallisiert isotyp zu $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ [104] in der monoklinen Raumgruppe $C2$ in einer Schichtstruktur (Abb. 5.2). Diese ist aus Borat- und Bismuthschichten aufgebaut, die parallel zur (001)-Ebene verlaufen und in [001]-Richtung alternieren. Die Boratschicht (Abb. 5.3) wird von eckenverknüpften BO_4 -Tetraedern (B1) und trigonal planaren BO_3 -Einheiten (B2) gebildet, welche im Verhältnis 1 : 2 vorliegen.

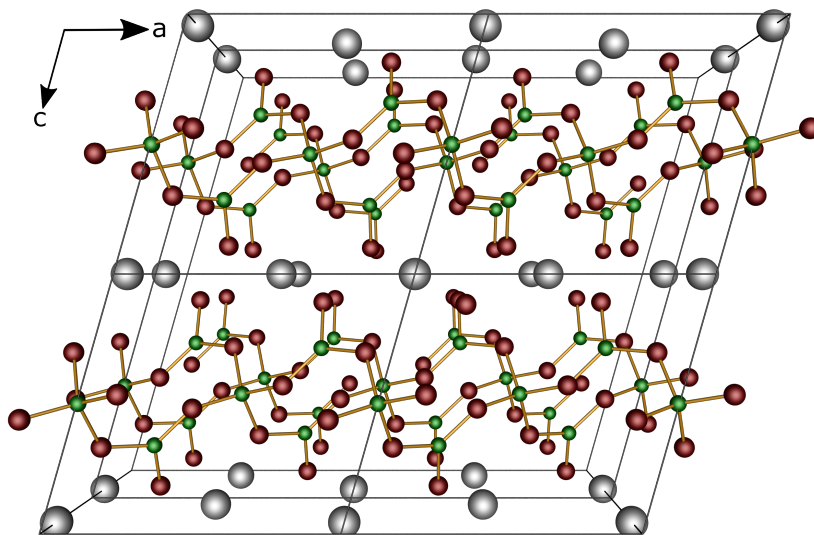


Abbildung 5.2: Kristallstruktur von SbB_3O_6 in Blickrichtung [010]; Zentralprojektion; Antimon grau, Bor grün, Sauerstoff rot.

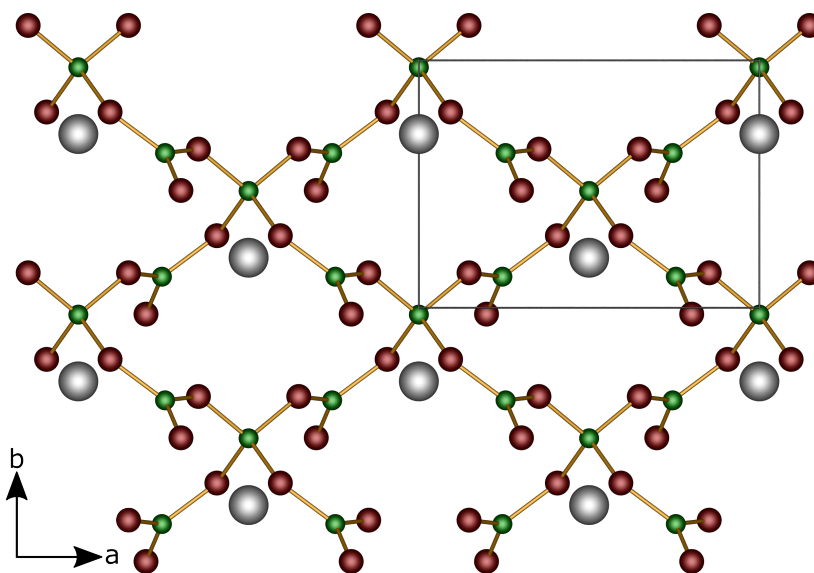


Abbildung 5.3: Boratschicht in SbB_3O_6 ; die Antimonatome liegen ober- und unterhalb der Schicht; Blickrichtung [001]; Antimon grau, Bor grün, Sauerstoff rot.

Der *Fundamental Building Block* (FBB) ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellten Schwingungsellipsoide weisen keine Auffälligkeiten auf. Erwartungsgemäß sind die B–O-Abstände um das tetraedrisch koordinierte B1 mit 1.44–1.51 Å länger als um das trigonal-planar koordinierte B2 (1.34–1.40 Å). Die Mittelwerte von 1.47 Å (B1) bzw. 1.37 Å (B2) entsprechen exakt den

Summen der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83]. Die O–B–O-Winkel schwanken mit $106.6\text{--}111.6^\circ$ (B1) bzw. $111.3\text{--}127.3^\circ$ (B2) um ihre Mittelwerte von 109.5° bzw. 119.9° . Die Abweichung des BO_4 -Tetraeders um B1 von der Tetraedersymmetrie beträgt 0.24 %. Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in SbB_3O_6 findet sich in Tabelle 5.4.

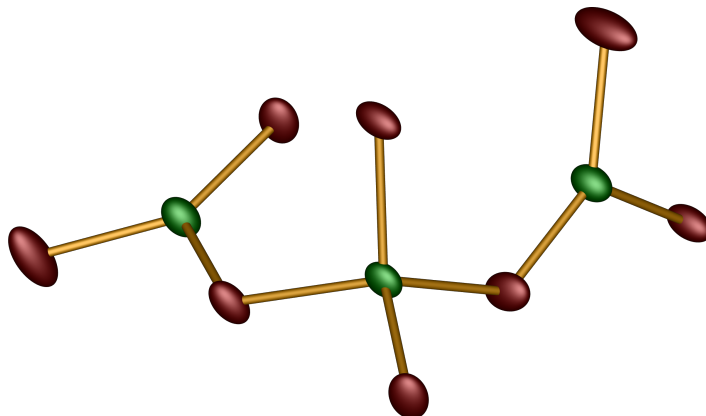


Abbildung 5.4: FBB in SbB_3O_6 ; Bor grün, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

Das Sb^{3+} -Kation ist vierfach durch Sauerstoffatome koordiniert; die fünf Atome bilden eine „Wippe“ (Abb. 5.5). Betrachtet man jeweils direkt benachbarte Sauerstoffatome, so liegen die O–Sb–O-Winkel mit $81.3\text{--}92.3^\circ$ relativ nah bei 90° . Dies deutet auf den *p*-Charakter der Bindung zwischen den Antimon- und Sauerstoffatomen hin. Der durchschnittliche Sb–O-Abstand von 2.13 \AA entspricht der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83]. Während *Fröhlich et al.* für das Bismuthatom in $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ „eine eindeutige 6er Koordination“ beschreiben [104], ergibt die ECoN-Berechnung für das Antimonatom in SbB_3O_6 nur eine vierfache Koordination (Tabelle 5.6 in Abschnitt 5.4).

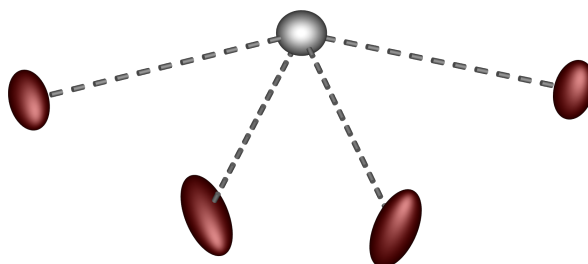


Abbildung 5.5: Sauerstoffkoordination des Antimonatoms in SbB_3O_6 ; Antimon grau, Sauerstoff rot; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

5.4 Gitterenergetische Rechnungen

Mit einer Abweichung von $\Delta = 0.63\%$ ist das aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell von SbB_3O_6 im Sinne des MAPLE-Konzepts elektrostatisch konsistent (Tabelle 5.5). Als Referenzverbindungen dienen das orthorhombische Sb_2O_3 (ICSD-Nr. 240207) [105] und B_2O_3 (ICSD-Nr. 16021) [106]. Die ECoN-Berechnung für das Antimonatom (Tabelle 5.6) legt eine vierfache Koordination durch Sauerstoffatome nahe (vgl. Abschnitt 5.3).

Tabelle 5.5: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen für SbB_3O_6

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sb_2O_3	15010
B_2O_3	21985
$0.5 \text{ Sb}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ B}_2\text{O}_3$	40483
SbB_3O_6	40741
$\Delta = 0.63\%$	

Tabelle 5.6: Beiträge der Sauerstoffatome zur Koordinationsumgebung des Antimonatoms in SbB_3O_6 ; das durch eine horizontale Linie abgetrennte Atom liefert keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / Å	Beitrag zu $^1\text{ECoN}$	Beitrag zu $^4\text{ECoN}$
Sb1	O3	1.95	1.167	1.227
	O3	1.95	1.167	1.227
	O3	2.31	0.273	0.313
	O3	2.31	0.273	0.313
	O3	2.71	0.007	0.010

5.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Ramanspektren von SbB_3O_6 (Abb. 5.6) wurden jeweils an polykristallinen Proben im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. $1850\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ (Raman) aufgenommen. Die Spektren zeigen oberhalb von 1700 cm^{-1} keine Banden, wodurch das Vorliegen von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Die Spektren entsprechen denen des isotypen α -Bismuthtriborats [107–110]. In Tabelle 5.7 sind die beobachteten und mittels DFT berechneten Bandenlagen aufgelistet. Die Zuordnung erfolgt anhand der DFT-Daten, welche sehr gut mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Die Spektren zeigen mehrere asymmetrische Streckschwingungen der BO_3 -Gruppe im Bereich $1460\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. Zwischen 1150 cm^{-1} und 900 cm^{-1} treten $\nu_s(\text{BO}_3)$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)$ -Schwingungen auf. Im Bereich $900\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ folgen verschiedene Deformationsschwingungen sowie eine Rotationsschwingung der BO_3 -Einheit bei 475 cm^{-1} , bevor bei 254 cm^{-1} und 191 cm^{-1} Gitterschwingungen im Ramanspektrum auftreten. Bei 139 cm^{-1} wird eine Sb–O Streckschwingung angeregt.

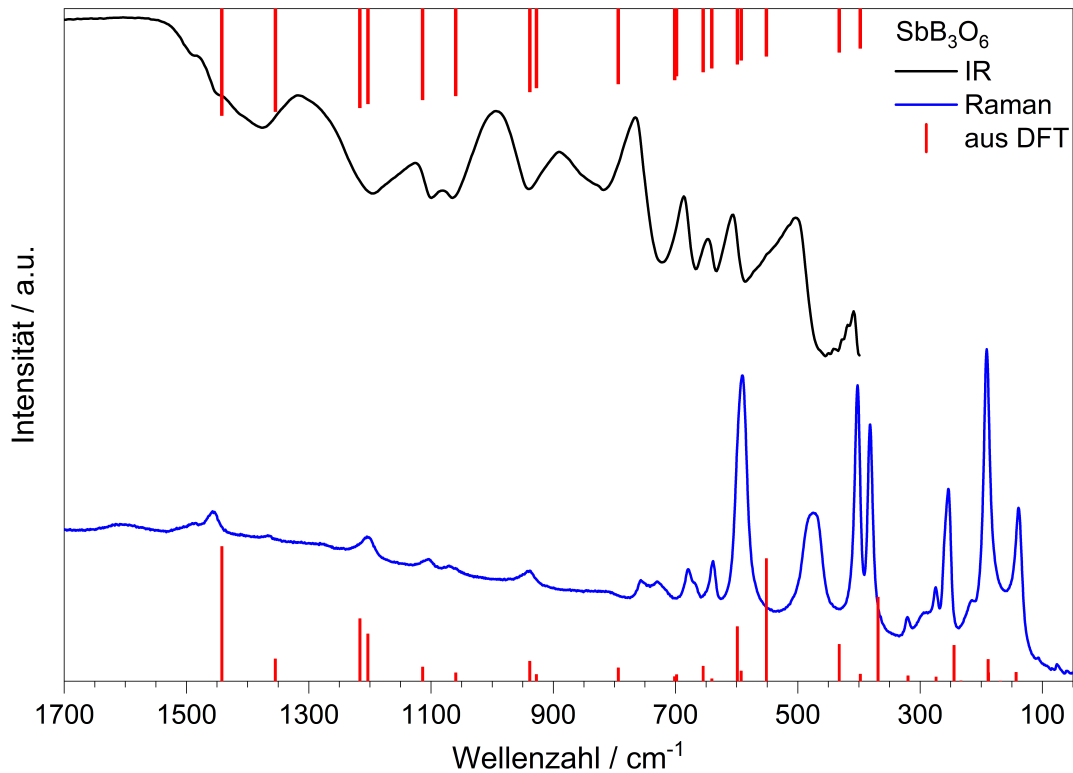


Abbildung 5.6: IR- (schwarz) und Ramanspektrum (blau) von SbB_3O_6 ; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1700 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

Tabelle 5.7: Beobachtete IR- und Ramanbanden von SbB_3O_6 sowie deren Zuordnung anhand von DFT-Daten

IR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	DFT / cm^{-1}	Zuordnung
1450	1457	1442	} $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$
1377	1366	1355	
1197	1205	1216	
1101	1105	1114	
1065	1096	1060	} $\nu_{\text{s}}(\text{BO}_3), \nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)$
941	939	939, 928	
816	756	794	} $\delta(\text{BO}_3), \nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)$
723	730	701, 698	
665	679, 668	655, 641	} $\delta(\text{BO}_3), \delta(\text{BO}_4)$
633	639	599, 593	
586	591	551	} $\delta_{\text{oop}}(\text{BO}_3)$
457	475	432	
	402	398	} $\delta(\text{BO}_4)$
	382	369	
	321	320	
	275	274	
	254	245	} Gitterschwingungen
	191	181	
	139	143	} $\nu(\text{Sb-O})$

5.6 Thermische Analyse

Die DSC-Messung von SbB_3O_6 (Abb. 5.7) zeigt das Aufschmelzen der Probe beim Aufheizen, jedoch keine Rekristallisation beim Abkühlen. Dies ist konsistent zur Beobachtung, dass sich nach der Messung eine glasartig erstarrte, röntgenamorphe Masse im DSC-Tiegel befand. Die Schmelztemperatur beträgt 544.5°C . Die Messung mit einer Probenmasse von 2.43 mg wurde in einem Aluminium-DSC-Tiegel mit Loch im Deckel durchgeführt. Die zuvor bei 250°C getrocknete Probe wurde unter Stickstoff mit $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 580°C erhitzt, dort 30 min gehalten und anschließend mit $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Massenverlust in der TGA (kleines Diagramm in Abb. 5.7) beginnt bei ca. 500°C und ist bei 1000°C noch nicht abgeschlossen. Die Messung wurde an der Netzsch STA 409 PC Luxx TGA mit 9.44 mg Probenmasse unter Stickstoff mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Zusammen mit Hinweisen aus temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktion an SbB_3O_6 deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass sich die Verbindung oberhalb von 500°C in Sb_2O_3 und B_2O_3 zersetzt und letzteres anschließend langsam abdampft.

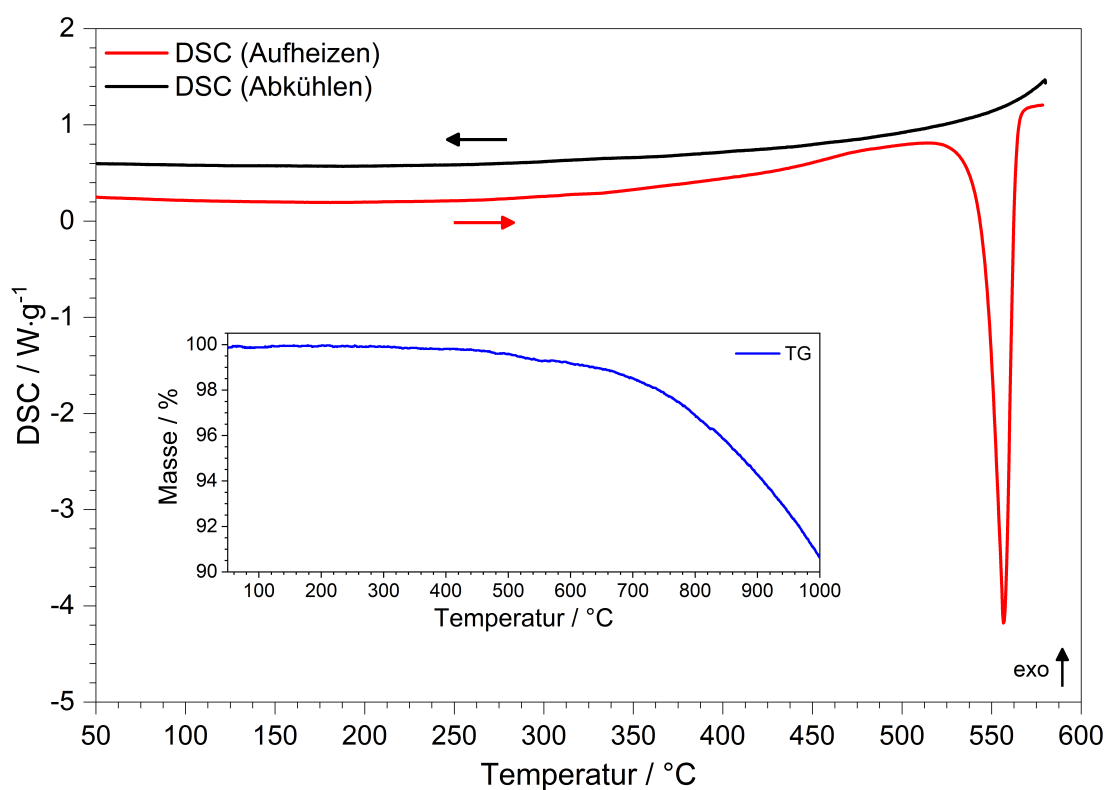


Abbildung 5.7: Heiz- (rot) und Kühlkurve (schwarz) der DSC-Messung von SbB_3O_6 im Bereich $50\text{--}580^\circ\text{C}$; das kleine Diagramm zeigt den Massenverlust in der TGA (blau) bis 1000°C .

5.7 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von SbB_3O_6 (Abb. 5.8) zeigt eine Absorptionskante, deren Zentrum bei ca. 277 nm liegt, sowie eine Absorptionsbande im Bereich 300–370 nm, die den nicht aufgelösten s – p -Übergängen von Sb^{3+} zugeordnet werden kann [111]. Aus dem Spektrum lässt sich eine optische Bandlücke von ca. 5.0 eV abschätzen.

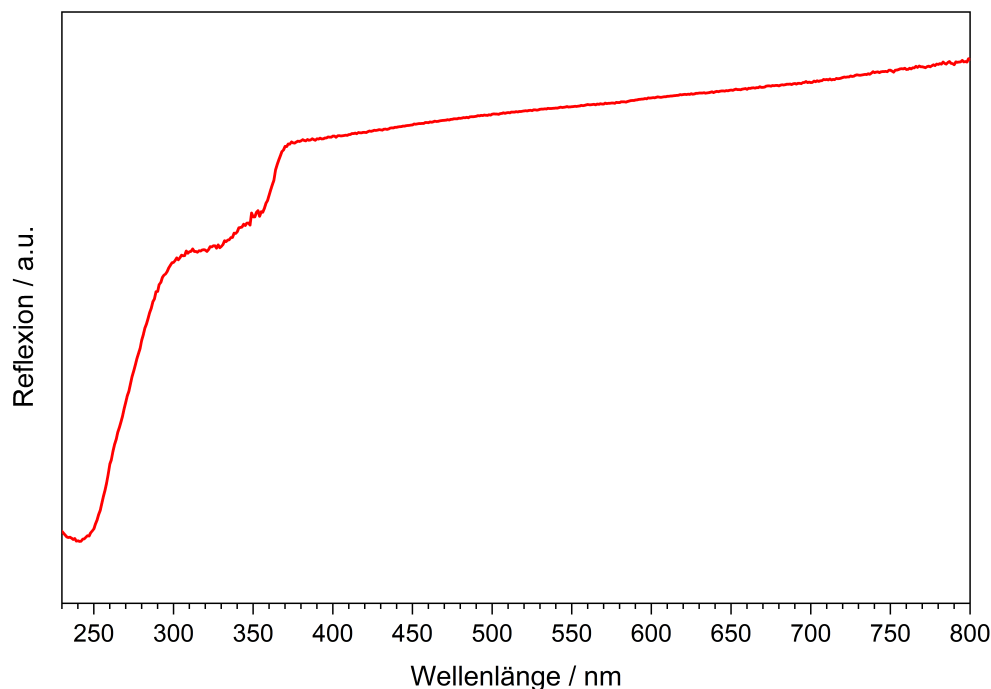


Abbildung 5.8: UV-Vis-Reflexionsspektrum von SbB_3O_6 .

Auf Grund der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $C2$ (Nr. 5), welche grundsätzlich nichtlinear-optische Effekte zulässt, wurde SbB_3O_6 von Prof. Dr. B. Winkler diesbezüglich charakterisiert. SbB_3O_6 zeigt *Second Harmonic Generation* (SHG) in der Größenordnung von Bariumtitanat (BaTiO_3). Als weitere Referenzmaterialien wurden Korund (Al_2O_3 , zentrosymmetrisch) und Quarz ausgewählt. Die Daten der Messreihe wurden auf die SHG-Intensität von Quarz normiert (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Beobachtete SHG-Intensitäten von SbB_3O_6 sowie den untersuchten Referenzverbindungen; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	relative SHG-Intensität
SbB_3O_6	9.61(13)
Korund	0.0061(1)
Quarz	1.00(1)
BaTiO_3	9.53(13)

6 Das Oxonitridoborat

$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$

Lumineszenzeffekte in Boraten werden zumeist durch die Dotierung mit Seltenerdelementen erzielt. Dabei hängen die Anregungs- und Emissionswellenlängen von verschiedensten Faktoren ab.

Auf Grund der identischen Oxidationsstufe und der nahezu identischen Ionenradien lassen sich z.B. Strontiumborate sehr gut mit Eu^{2+} dotieren. Enthält die Wirtsstruktur hingegen z.B. die kleineren Calcium- oder die größeren Bariumatome als Kationen (bei ansonsten gleicher Struktur), so haben die unterschiedlichen $M^{\text{II}}\text{--O}$ -Abstände ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) auch Einfluss auf die Lumineszenz des Eu^{2+} -Aktivatorions, welches sich üblicherweise auf deren Position in der Kristallstruktur befindet [112]. Einen ebenfalls sehr starken Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften hat die Wirtsstruktur. Beispielsweise liegen die Emissionswellenlängen verschiedener Eu^{2+} -dotierter Bariumborate in einem breiten Bereich von 380–610 nm [113]. Einen in der Auswirkung geringeren, jedoch immer noch signifikanten Effekt auf die Lumineszenzeigenschaften zeigt die Substitution der an die Kationen koordinierenden Anionen. Beispielsweise verursacht im Falle eines $f\text{--}d$ -Emitters wie Eu^{2+} die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff, welches einen deutlich stärkeren nephelauxetischen Effekt zeigt, eine Erniedrigung der Energieniveaus der angeregten d -Zustände des Aktivatorions und somit eine Rotverschiebung der Emission.

Im Fall der Borate führt die vollständige Substitution der Sauerstoffatome durch Stickstoffatome zur Verbindungsklasse der Nitridoborate, von der eine ganze Reihe von Vertretern mit unterschiedlichen Baueinheiten bekannt sind [114, 115]. Oxonitridoborate hingegen, bei denen sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffatome kovalent an die zentralen Boratome gebunden sind, gibt es nur sehr wenige. Das erste Oxonitridoborat, $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$, wurde 2002 von *Schmid et al.* beschrieben [116]. Mit $\text{Eu}_5(\text{BO}_{2.51(7)}\text{N}_{0.49(7)})_4$ synthetisierten und charakterisierten *Höppe et al.* das erste Seltenerd-oxonitridoborat [117]. Weiterhin sind mit diesem strukturellen Merkmal lediglich ein Oxonitridoboratoxid, $\text{La}_3(\text{OBN}_2)\text{O}_2$ [118], sowie ein Amminborat, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ [119] bekannt.

Jung et al. berichten von einem Leuchtstoff mit der Summenformel $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_{6-\frac{3}{2}x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0\ldots 2$) [120]. Jedoch wurde von den Autoren keine Strukturanalyse präsentiert und die gezeigten Pulverdiffraktogramme zeigen mit steigendem Stickstoffgehalt zunehmend bekannte Fremdphasen. Der Stickstoffgehalt der Produkte wird dabei über die Einwaage definiert. Das im Folgenden beschriebene $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ weist zwar die selbe Summenformel wie $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_{6-\frac{3}{2}x}\text{N}_x$ ($x = 1$) auf, jedoch konnte in diesem Fall die Kristallstruktur mittels Röntgeneinkristalldiffraktion bestimmt werden. Bei $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ handelt es sich um das erste Oxonitridoborat, bei dem sowohl Oxoborateinheiten (BO_3) als auch Nitridoborateinheiten (BN_2) voneinander separiert vorliegen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Kooperation mit der Firma OSRAM Schwabmünchen erarbeitet und zum Patent angemeldet [121].

6.1 Synthese

Die Darstellung von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ Pulverproben mit einem Dotierungsgrad von 1 % erfolgte in einer Festkörperreaktion aus SrO , Eu_2O_3 , H_3BO_3 , BN und HPN_2 im molaren Verhältnis 2.985 : 0.015 : 1.0 : 0.9 : 0.2. Die Edukte wurden im Achatmörser miteinander verrieben, in einen Korundtiegel gefüllt und mit einem Korunddeckel verschlossen unter Formiergas ($0.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$; 7.5 % $\text{H}_2/92.5 \text{ \% N}_2$) im Rohrofen geglüht. Das Reaktionsgemenge wurde mit $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, 12 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit $100 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene gelbe Pulver wurde aus dem Ofen genommen und direkt in die Glovebox eingeschleust. Der Vergleich von gemessenem und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm in Abb. 6.1 zeigt, dass die Probe röntgenografisch phasenrein ist.

Ein Einkristall von undotiertem $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ wurde unter identischen Synthesebedingungen aus einem äquimolaren Reaktionsgemenge von SrO und BN erhalten.

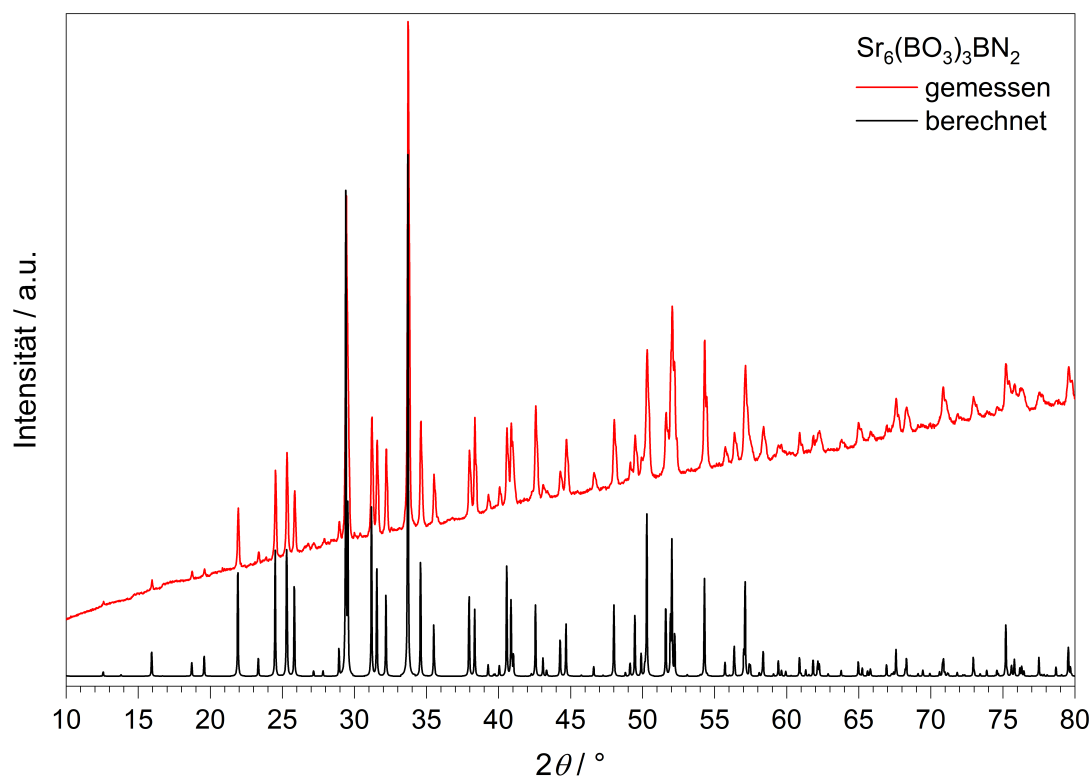


Abbildung 6.1: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$.

6.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall der Größe $0.06 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$ isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. An einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 33796 Reflexintensitäten vermessen. Von den 740 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.037$) wurden 682 beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Während die Atompositionen der Strontiumatome und BO_3 -Einheiten eindeutig zugeordnet werden konnten, bedurfte es einer genaueren Betrachtung der BN_2 -Einheiten. Diese liegen fehlgeordnet in Kanälen entlang [001] in der Struktur vor. Die beste Verfeinerung ergab sich mit je zwei im Winkel von 90° überkreuzten linearen BN_2 -Einheiten um B3 und B4. Dabei wurde für die Stickstoffatome eine Besetzung von 50 % festgelegt. Die Restelektronendichte lässt vermuten, dass es weitere Orientierungen der BN_2 -Einheiten gibt, diese ließen sich jedoch nicht sinnvoll in die Verfeinerung integrieren. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.045$ und $wR_2 = 0.106$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 6.2 bis 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	740.98
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$ (Nr. 140)
a / Å	12.8173(3)
c / Å	14.0740(5)
Zellvolumen / Å ³	2312.12(14)
Z	8
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.257
Kristallgröße / mm ³	$0.06 \times 0.02 \times 0.02$
Kristallform	Block
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	27.527
F(000)	2672
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / Å	Mo- K_α 0.7093
Temperatur / K	301(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 12 \pm 19 \pm 17$
Messbereich / °	$2.895 \leq \theta \leq 27.497$
gemessene Reflexintensitäten	33796
symmetrieunabhängige Reflexe	740
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	682
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.5228 / 0.7464
R_{int}	0.037
verfeinerte Parameter Restraints	62 1
R_σ	0.008
R_1 (alle Daten)	0.045
wR_2 (alle Daten)	0.109
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0499P)^2 + 75.2308P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.085
Restelektronendichte min./max. / e ⁻ ·Å ⁻³	-1.49 / 2.90

Tabelle 6.2: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Besetzung	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sr1	1	$8g$	$\frac{1}{2}$	0	0.87037(8)	0.0228(3)
Sr2	1	$32m$	0.57019(6)	0.70288(5)	0.86595(4)	0.0263(2)
Sr3	1	$8h$	0.32753(6)	0.82753(6)	0	0.0278(4)
B1	1	$8h$	0.62400(7)	0.87600(7)	0	0.015(3)
O11	1	$16k$	0.51980(5)	0.84990(5)	0	0.0231(14)
O12	1	$8h$	0.19760(5)	0.69760(5)	0	0.028(2)
B2	1	$16l$	0.33870(6)	0.838700(6)	0.79050(8)	0.029(2)
O21	1	$16l$	0.62210(4)	0.87790(4)	0.79320(5)	0.0281(15)
O22	1	$32m$	0.25160(5)	0.88310(4)	0.83140(4)	0.0443(15)
B3	1	$4a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0.038(4)
N3	$\frac{1}{2}$	$16i$	0.57390(10)	0.42610(10)	$\frac{3}{4}$	0.060(5)
B4	1	$4c$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.038(4)
N4	$\frac{1}{2}$	$16k$	0.44990(19)	0.59230(16)	0	0.060(5)

Tabelle 6.3: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1	0.0239(4)	0.0239(4)	0.0206(6)	0	0	0.0080(5)
Sr2	0.0337(4)	0.0234(4)	0.0219(4)	-0.0018(2)	0.0002(3)	0.0095(2)
Sr3	0.0335(5)	0.0335(5)	0.0165(6)	0	0	-0.0256(6)
B1	0.017(4)	0.017(4)	0.012(6)	0	0	0.011(5)
O11	0.020(3)	0.023(3)	0.026(3)	0	0	-0.001(3)
O12	0.027(3)	0.027(3)	0.030(5)	0	0	-0.018(4)
B2	0.034(4)	0.034(4)	0.017(5)	-0.002(3)	-0.002(3)	-0.020(5)
O21	0.032(2)	0.032(2)	0.021(3)	-0.006(2)	0.006(2)	0.007(3)
O22	0.062(4)	0.034(3)	0.037(3)	-0.008(3)	0.020(3)	-0.020(3)
B3	0.031(5)	0.031(5)	0.050(11)	0	0	0
N3	0.069(7)	0.069(7)	0.040(8)	-0.036(8)	-0.036(8)	0.012(9)
B4	0.031(5)	0.031(5)	0.050(11)	0	0	0
N4	0.069(7)	0.069(7)	0.040(8)	-0.036(8)	-0.036(8)	0.012(9)

Tabelle 6.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / Å	\varnothing / Å
Sr1–O	8	2.466(7)–3.194(7)	2.75(27)
Sr2–O	} 6(O)+4(N)	2.525(6)–2.909(6)	2.69(14)
Sr2–N		2.323(8)–2.9676(11)	2.71(24)
Sr3–O	7	2.355(9)–2.661(7)	2.57(12)
B–O	3	1.335(15)–1.379(9)	1.370(16)
B–N	2	1.340(17)–1.346(17)	1.343(3)
Atome		Winkel / °	\varnothing / °
O–B–O		118.1(10)–120.9(5)	120.0(1.0)

6.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus nicht-kondensierten trigonal-planaren BO_3 -Einheiten, linearen BN_2 -Einheiten und Sr^{2+} -Kationen (Abb. 6.2). In [001]-Richtung bilden die Sr2-Atome (Wyckoff-Lage 32m) einen Kanal, in dem sich eine Kette von fehlgeordneten, nichtkondensierten BN_2 -Einheiten befindet. Die in den Strukturbildern dargestellten Stickstoffatome sind jeweils zu 50 % besetzt. Der Kanal aus Sr2-Atomen wird von einer Schicht aus trigonal-planaren BO_3 -Einheiten und Sr3-Atomen (Wyckoff-Lage 8h) umschlossen. Die BO_3 -Einheiten ihrerseits bilden einen Kanal in dem eine Kette von Sr1-Atomen (Wyckoff-Lage 8g) liegt.

Senkrecht zur [001]-Richtung bilden sich Schichten mit der Stapelfolge $ABA'B'$ (Abb. 6.3). Die A-Schicht (Abb. 6.4 links) besteht aus Sr3-Atomen sowie in der (001)-Ebene liegenden B1O_3 - und B4N_2 -Einheiten. Die A'-Schicht entspricht der A-Schicht, ist jedoch relativ zu dieser an der (100)-Ebene gespiegelt. In der B-Schicht (Abb. 6.4 rechts) liegen nur die B3N_2 -Einheiten planar in der (001)-Ebene, die B2O_3 -Einheiten sind alternierend zu dieser verkippt. Zu beiden Seiten wird die B-Schicht durch Sr1- und Sr2-Atome begrenzt. Die B'-Schicht entspricht der B-Schicht, ist jedoch relativ zu dieser an der (001)-Ebene gespiegelt.

Die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden kristallografisch unterscheidbaren BO_3 -Gruppen liegen mit 1.35–1.38 Å und 118.1–120.9° nahe an den zu erwartenden Werten von 1.37 Å (Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon*) [83] bzw. 120°. Die B–N-Abstände liegen mit 1.34–1.35 Å im Bereich der in der Literatur beschriebenen BN_2 -Einheiten [122–129]. Eine detaillierte Übersicht über die interatomaren Abstände und Winkel sowie deren Mittelwerte gibt Tabelle 6.4 wieder.

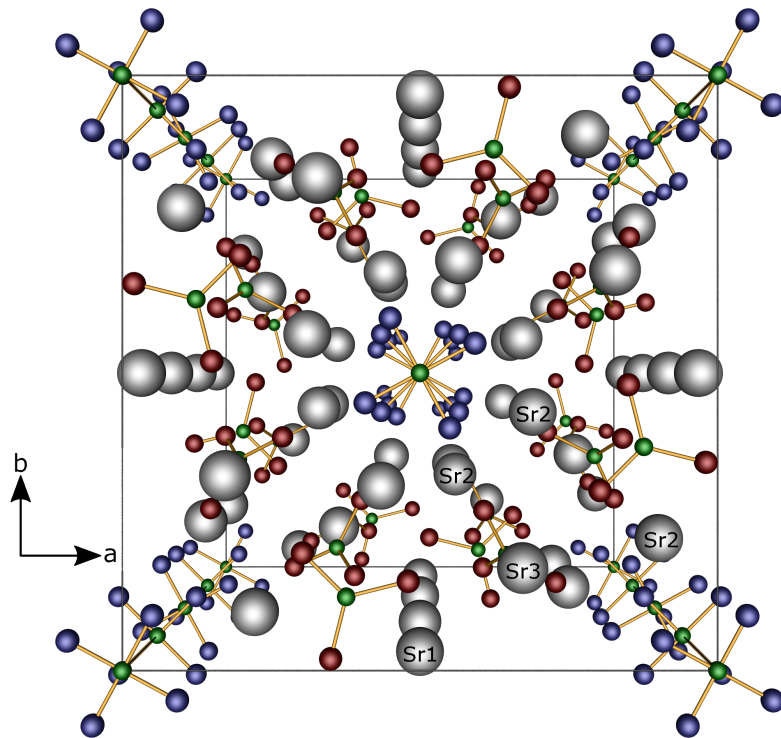


Abbildung 6.2: Kristallstruktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ in Blickrichtung $[001]$; Zentralprojektion; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo.

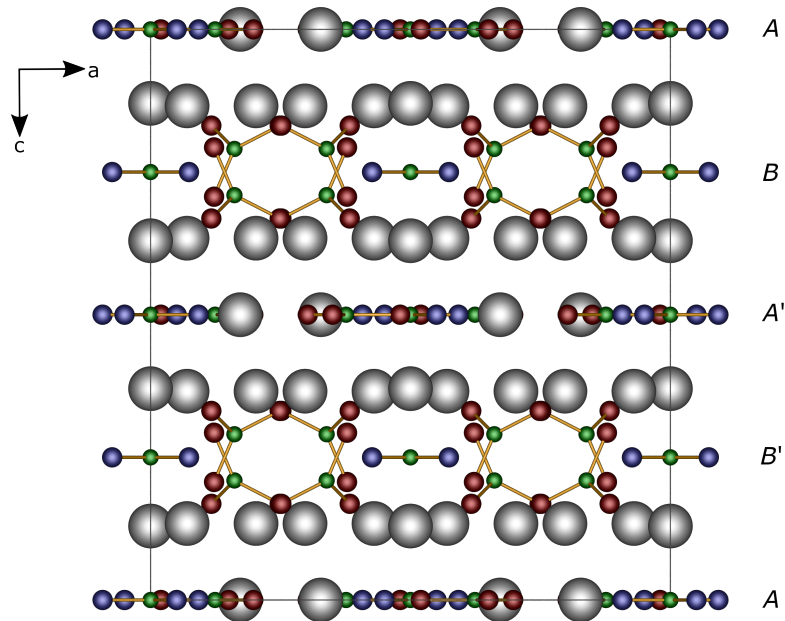


Abbildung 6.3: Schichtstruktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ in Blickrichtung $[010]$; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo.

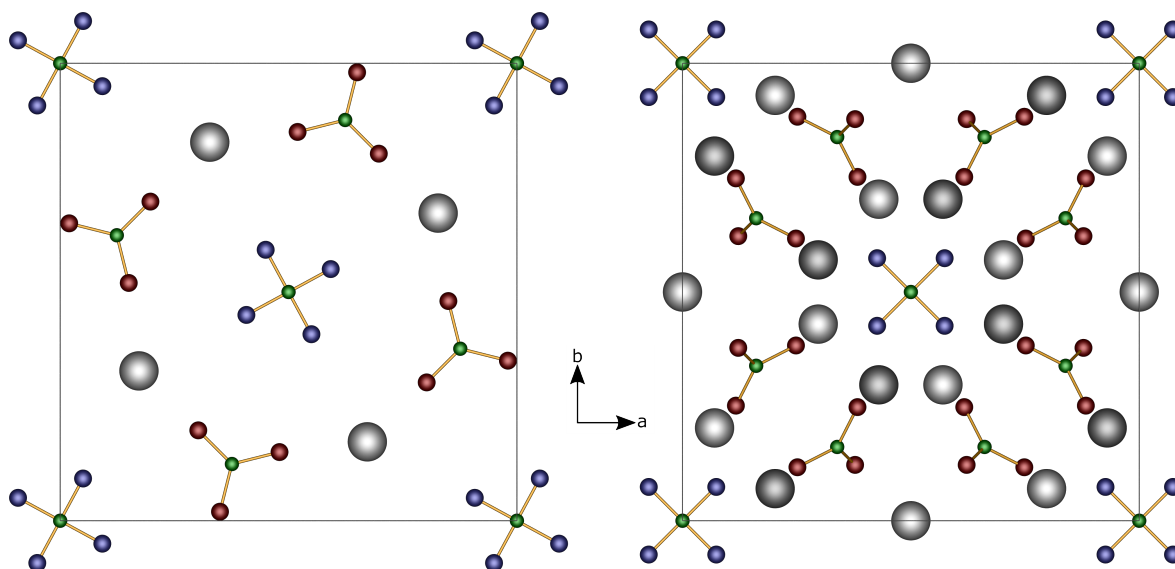


Abbildung 6.4: A-Schicht (links) und B-Schicht (rechts, die dunkelgrauen Strontiumatome liegen unterhalb der Borateinheiten, die hellgrauen darüber); Blickrichtung [001]; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo.

Die Koordinationspolyeder der drei kristallografisch unterscheidbaren Sr^{2+} -Kationen sind in Abb. 6.5 dargestellt. Sr1 ist von acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten, doppelt erweiterten Dreiecksprismas (Johnson-Körper J_{50}) koordiniert. Sr2 wird unregelmäßig von sechs Sauerstoff- und vier Stickstoffatomen (Besetzungsfaktor der N-Atome: 0.5) koordiniert. Sr3 wird von sieben Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten, erweiterten Dreiecksprismas (Johnson-Körper J_{49}) koordiniert. Nur bei Sr2 sind Stickstoffatome an der Koordination beteiligt. Die Sr–O-Abstände liegen im Bereich 2.36–3.19 Å, die Sr–N-Abstände bei 2.32–2.97 Å (siehe auch Tabelle 6.4).

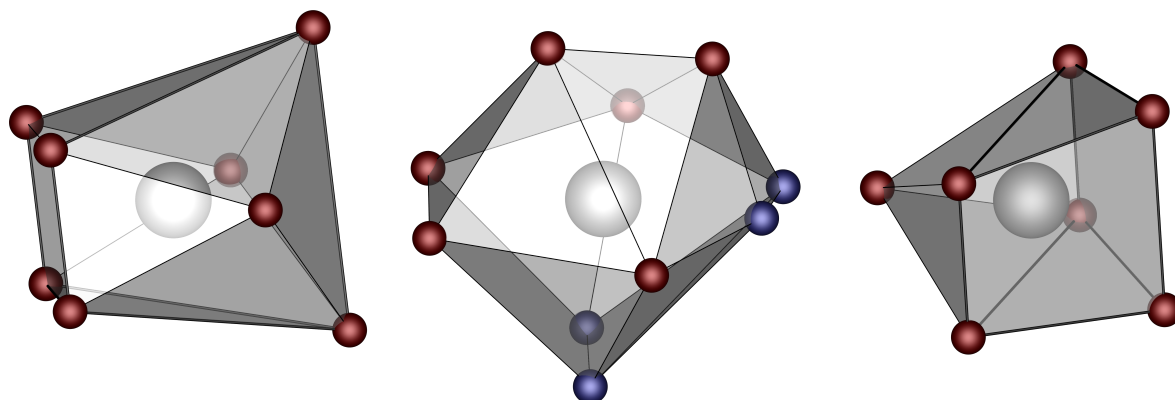


Abbildung 6.5: Koordinationspolyeder von Sr1 (links), Sr2 (mitte) und Sr3 (rechts) in $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Strontium grau, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo.

6.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Abb. 6.6 zeigt das IR-Spektrum (rote Linie), aufgenommen an einer polykristallinen Probe in ATR-Technik, sowie das Ramanspektrum (blaue Linie) eines Einkristalls von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$. Die Bandenlagen und deren Zuordnung zu den entsprechenden Mo-

lekülschwingungen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Die asymmetrischen Streck-schwingungen der trigonal planaren BO_3 -Einheiten treten im Bereich $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum auf. Die symmetrische BO_3 -Streckschwingung zeigt sich im Ramanspektrum bei 914 cm^{-1} . Von $820\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ folgen im IR-Spektrum die Deformations-schwingungen [130, 131]. Die Bande bei 1071 cm^{-1} im Ramanspektrum ist charakteris-tisch für lineare BN_2 -Gruppen [122, 126]. Die Bande bei 1365 cm^{-1} im Ramanspektrum stammt von Bornitrid, welches bei der Einkristall-Synthese als Edukt zum Einsatz kam. Dieses lag in Form feinsten Flitters auf dem Einkristall und lies sich auch durch Waschen nicht entfernen. Starke Fluoreszenz verhinderte die Aufnahme eines Ramanspektrums der mit Europium dotierten Pulverprobe.

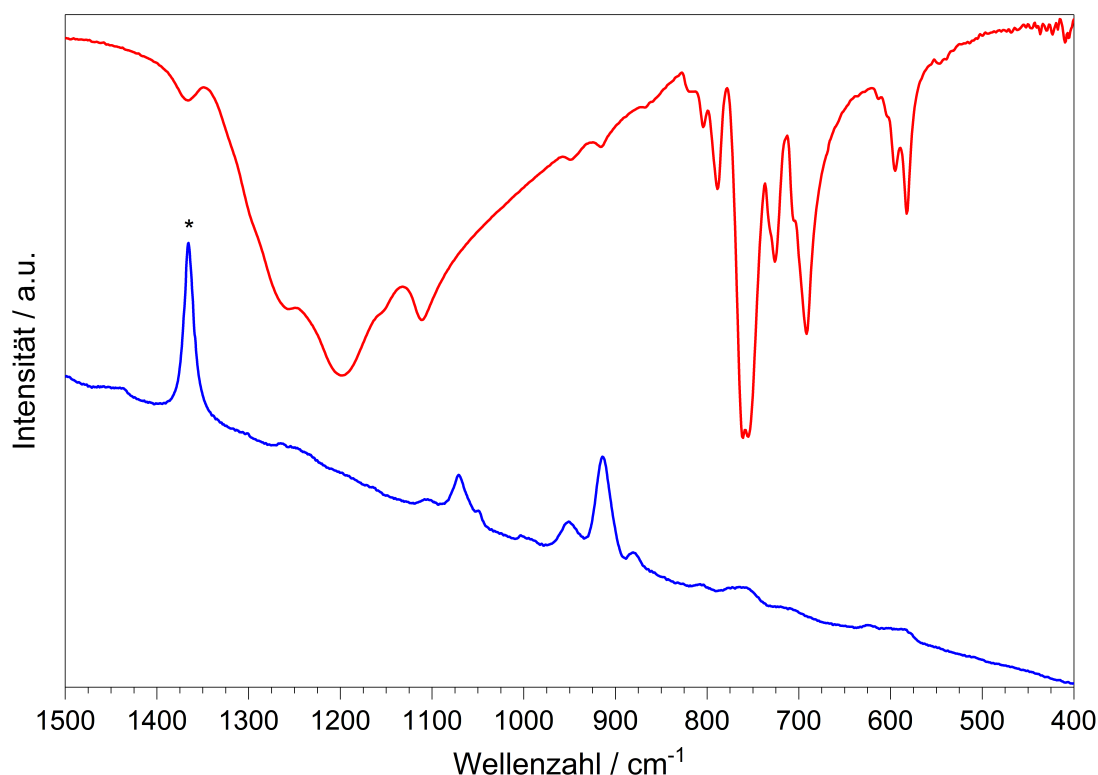


Abbildung 6.6: IR- (rot) und Ramanspektren (blau) von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; die mar-kierte Bande (*) stammt von BN.

Tabelle 6.5: Beobachtete IR- bzw. Raman- (R) Ban-den von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ und deren Zuordnung

Lage / cm^{-1}	Zuordnung
1350–1000 (IR)	$\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$
1071 (R)	$\nu_{\text{s}}(\text{BN}_2)$
914 (R)	$\nu_{\text{s}}(\text{BO}_3)$
820–550 (IR)	$\delta(\text{BO}_3)$

6.5 Nachweis der BN_2 -Einheiten über thermische Analyse

Das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchungen an $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ im Bereich 30–1200 °C ist in Abb. 6.7 dargestellt. Das in Abhängigkeit von der verwendeten Gasatmosphäre stark unterschiedliche Verhalten bestätigt das Vorliegen linearer BN_2 -Einheiten. Die unter Stickstofffluss aufgenommene TG-Kurve (Abb. 6.7, schwarze Linie) zeigt keine signifikante Massenänderung. Das nach der TGA-Messung aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm ist identisch zu dem der eingesetzten Probe. Wird die analoge TGA-Messung jedoch unter synthetischer Luft durchgeführt (Abb. 6.7, blaue Linie), so wird im Bereich von 540–1150 °C eine Massenzunahme von 3.6 % beobachtet. Die Hauptphase im Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe aus dieser Messung ist $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ [132, 133], die weiteren Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden (Abb. 6.8). Die formale Oxidation von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ zu $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ entspricht einer Massenzunahme von 2.6 %. Die Differenz zur beobachteten Massenzunahme beruht vermutlich auf der Oxidation von Resten des eingesetzten Edukts HPN_2 . Ohne dessen Zugabe zum Eduktgemenge war die Synthese einer röntgenographisch phasenreinen Probe von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ nicht möglich. Dass die Massenzunahme unter oxidierender Atmosphäre durch Reste des Edukts Bornitrid verursacht wird, kann ausgeschlossen werden, da dessen Oxidation erst oberhalb von 1050 °C beginnt [120]. Die TGA-Messungen wurden an der Netzsch STA 409 PC Luxx in Korundkelchen mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ durchgeführt. Als Spülgas wurde Stickstoff bzw. synthetische Luft (20 % O_2 /80 % N_2) mit einer Flussrate von 50 ml·min⁻¹ verwendet. Nach den Messungen wurden die Rückstände in den Korundkelchen jeweils mittels Röntgenpulverdiffraktion am Seifert XRD T/T 3003 Reflexionsdiffraktometer analysiert.

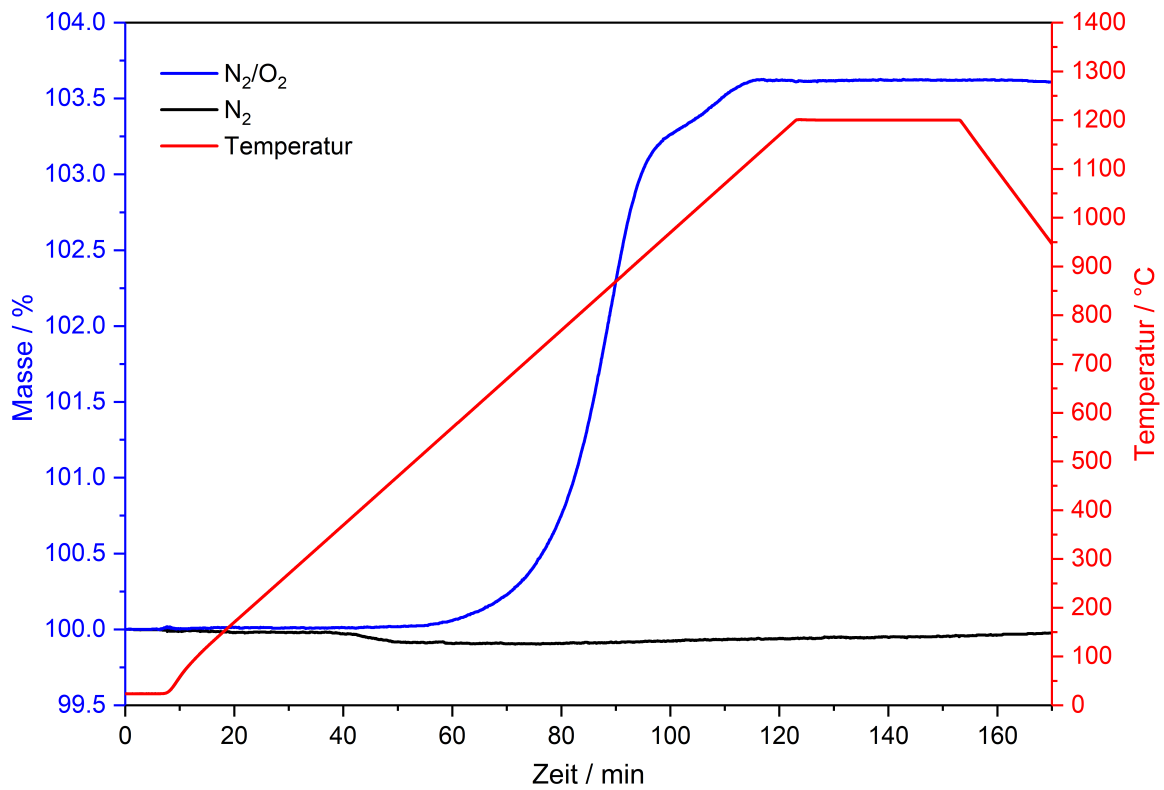


Abbildung 6.7: TGA-Kurve von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ unter oxidierender (blau) und inerter Atmosphäre (schwarz); die rote Linie gibt das Temperaturprofil der Messungen wieder.

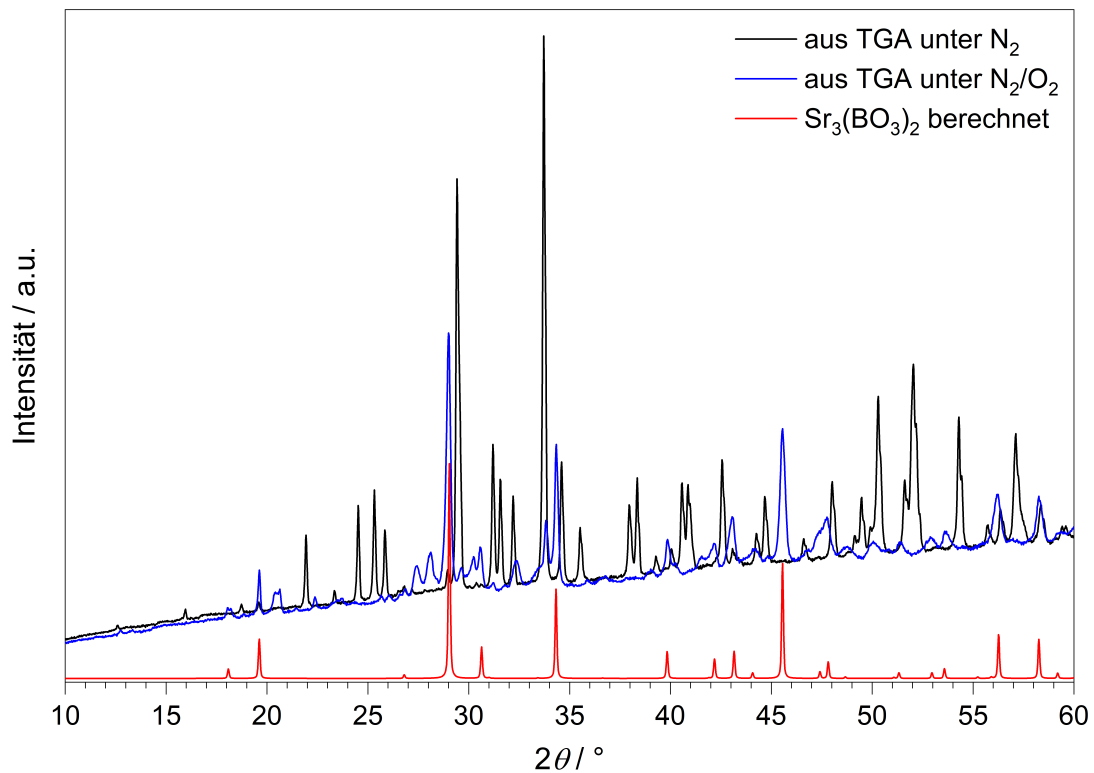


Abbildung 6.8: Pulverdiffraktogramme der Proben nach den TGA-Messungen von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ unter oxidierender (blau) und inerter Atmosphäre (schwarz) sowie das berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ [133] (rot).

6.6 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ (Dotierung: 1 %) zeigt eine Absorptionskante, deren Zentrum bei 489 nm liegt (Abb. 6.9). Dies deckt sich mit der kräftigen gelben Körperfarbe der dotierten Verbindung. Aus dem Spektrum lässt sich eine optische Bandlücke von ca. 2.9 eV abschätzen.

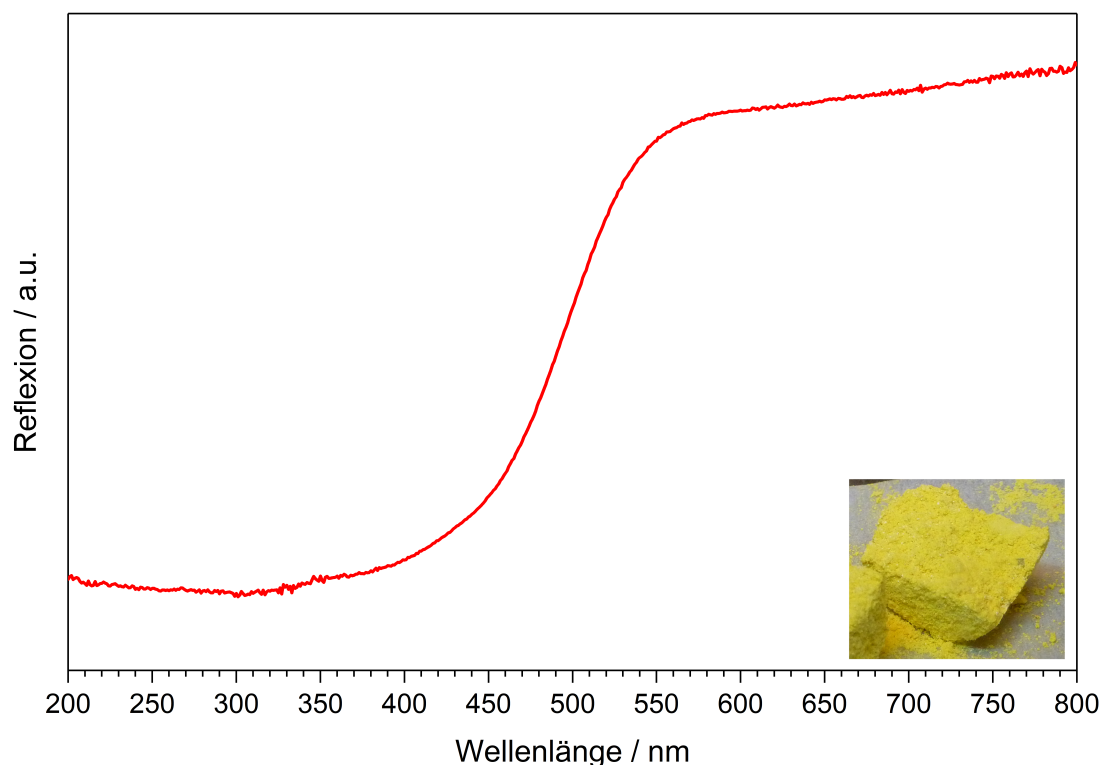


Abbildung 6.9: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$; das Foto zeigt das Pulver unter künstlichem Licht.

Bei Anregung durch elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen von 375–510 nm zeigt $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ intensive Fluoreszenz im rot-orangen Spektralbereich (Abb. 6.10). Das Emissionsmaximum liegt bei 618 nm, die Halbwertsbreite der Emission beträgt 106 nm. Die Zacken in beiden Spektren werden jeweils durch einen einzelnen Messwert verursacht und werden somit als Messartefakte behandelt. Sowohl das breite Anregungsband als auch die breite Emissionsbande sind charakteristisch für $f-d$ -Übergänge in Eu^{2+} [25, 134]. Damit zeigt $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ eine deutliche Rotverschiebung der Emissionswellenlänge im Vergleich zu $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$. Dessen Emissionswellenlänge wird von *Song et al.* [135] mit 578 nm und von *Chang et al.* [136] mit 574 nm angegeben. Der von *Jung et al.* beobachtete Wert von 600 nm weicht deutlich von diesen Werten ab. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Abschnitt 9.5.1.

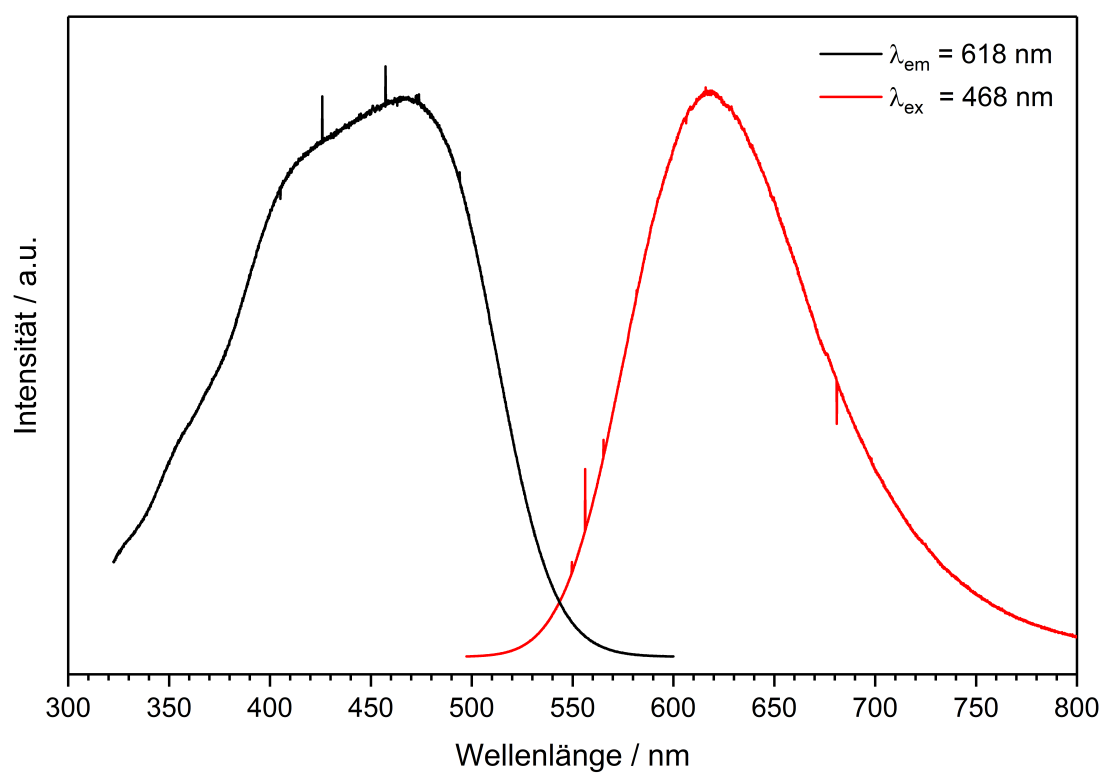


Abbildung 6.10: Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$.

7 Boratfluoride

7.1 $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$

Während die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in Borat-Wirtsstrukturen zu einer Rotverschiebung der Emissionswellenlänge führen kann (Kapitel 6), führt das Einbringen von Fluoratom in die Koordinationsumgebung der Aktivatorionen durch deren schwächeren nephelauxetischen Effekt zu einer geringeren Kovalenz der koordinativen Bindung und somit zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge. Daraus ergeben sich die Verbindungsklassen der Fluorooxoborate, welche kovalente Bindungen zwischen Boratomen und Sauerstoff- sowie Fluoratom aufweisen und in Kapitel 8 betrachtet werden, sowie der Boratfluoride, deren anionische Teilstruktur aus Borateinheiten sowie nichtkovalent gebundenen Fluoridionen besteht.

Mit $\text{Sr}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ [137], $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)\text{F}$, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_2$ [138], $\text{BaGa}(\text{BO}_3)\text{F}_2$, $\text{BaAl}(\text{BO}_3)\text{F}_2$ [139], $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ [140] seien nur einige Beispiele für Boratfluoride genannt. Weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen interessante nichtlinear-optische Eigenschaften, wie z.B. $\text{BaZn}(\text{BO}_3)\text{F}$ [141], $\text{Ba}_3[\text{B}_6\text{O}_{11}]\text{F}_2$ [142], $\text{Ba}_4[\text{B}_{11}\text{O}_{20}]\text{F}$ [143] und $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ [144].

In dieser Arbeit wurde mit $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ das erste Zinnboratfluorid synthetisiert und charakterisiert, das im Folgenden vorgestellt wird. Die Ergebnisse wurden in *Chemistry - A European Journal* [145] veröffentlicht.

7.1.1 Synthese

$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ lässt sich ausgehend von SnF_2 und B_2O_3 nach Gleichung 7.1 darstellen. Ein röntgenografisch phasenreines Produkt (Abb. 7.1) wurde unter Verwendung eines leichten B_2O_3 -Überschusses erzielt.



Die getrockneten Edukte wurden in der Glovebox eingewogen ($9 \text{ SnF}_2 : 7.5 \text{ B}_2\text{O}_3$), im Achatmörser verrieben, in einen offenen Moneltiegel gefüllt und mit einem Stahlstab leicht verdichtet. Der Tiegel wurde in einen Rohrofen überführt und die Probe im Stickstofffluss ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) in zwei Schritten erhitzt. Im ersten Schritt wurde mit $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 120°C geheizt, diese Temperatur für 1 h gehalten und anschließend mit $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 375°C geheizt, wo die Probe für 24 h gehalten wurde. Nach dem Abkühlen mit $25^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ wurde die Probe im Achatmörser verrieben und nochmals im offenen Moneltiegel mit $50^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 450°C erhitzt, dort für 24 h gehalten bevor mit $50^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Diese Synthese liefert ein helles, leicht beiges Pulver.

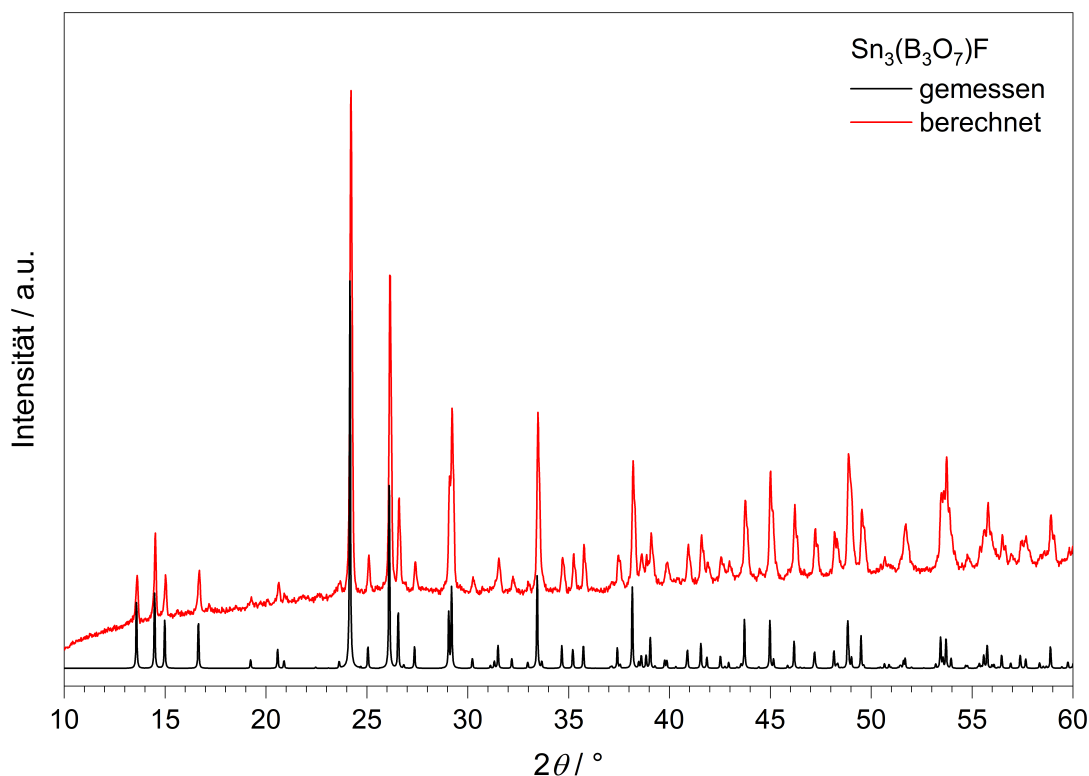


Abbildung 7.1: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$.

Ein Einkristall von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ wurde aus einem Versuch mit deutlich höherem B_2O_3 -Überschuss erhalten. Dabei wurde im Verhältnis 1 SnF_2 : 3 B_2O_3 eingewogen, die Probe im Achatmörser verrieben und in einem Korundschiff unter Stickstofffluss mit $50\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 350 °C erhitzt, für 72 h auf dieser Temperatur gehalten und schließlich mit $25\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ lässt sich auch unter hydrothermalen Bedingungen synthetisieren, jedoch nicht phasenrein [145]. Außerdem entsteht es neben B_2O_3 und BF_3 als Hauptphase bei der thermischen Zersetzung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ (siehe Abschnitt 8.3.7).

7.1.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall der Größe $0.025 \times 0.015 \times 0.015\text{ mm}^3$ isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. An einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 13122 Reflexintensitäten vermessen. Von den 2426 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.029$) wurden 2246 beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.025$ und $wR_2 = 0.039$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 7.2 bis 7.4 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	519.50
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
a / \AA	9.2185(3)
b / \AA	7.6970(3)
c / \AA	12.2239(4)
Zellvolumen / \AA^3	867.34(5)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.978
Kristallgröße / mm^3	$0.025 \times 0.015 \times 0.015$
Kristallform	irreguläre Pyramide
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	8.591
$F(000)$	920
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / \AA	Mo- K_α 0.71073
Temperatur / K	298(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 12 \pm 10 -17-15$
Messbereich / $^\circ$	$3.13 \leq \theta \leq 30.00$
gemessene Reflexintensitäten	13122
symmetrieunabhängige Reflexe	2426
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	2246
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.6780 / 0.7473
R_{int}	0.029
verfeinerte Parameter Restraints	127 1
Flack-Parameter x	0.00(3)
R_σ	0.041
R_1 (alle Daten)	0.025
wR_2 (alle Daten)	0.039
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0173P)^2 + 0P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.001
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-0.619 / 0.760

Tabelle 7.2: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sn1	4a	0.98748(3)	0.87031(3)	0.89953(2)	0.01336(7)
Sn2	4a	0.98487(3)	0.32706(3)	0.88181(2)	0.01459(7)
Sn3	4a	0.78233(3)	0.10021(4)	0.64992(3)	0.01542(7)
B1	4a	0.2073(5)	0.0723(5)	0.7600(4)	0.0108(9)
O1A	4a	0.0788(4)	0.0919(4)	0.8272(3)	0.0155(7)
O1B	4a	0.8082(3)	0.2804(4)	0.7769(2)	0.0130(6)
O12	4a	0.2788(3)	0.9077(4)	0.7920(3)	0.0137(6)
O13	4a	0.6670(3)	0.4284(3)	0.6424(3)	0.0158(6)
B2	4a	0.2856(5)	0.7692(6)	0.7241(4)	0.0122(9)
O2	4a	0.8443(4)	0.8851(4)	0.7593(3)	0.0179(7)
O23	4a	0.7317(4)	0.7253(4)	0.6200(3)	0.0237(8)
B3	4a	0.6740(6)	0.5723(6)	0.5773(4)	0.0142(10)
O3	4a	0.8774(4)	0.0756(4)	0.9746(3)	0.0189(7)
F1	4a	0.5795(3)	0.0655(4)	0.7169(2)	0.0264(7)

Tabelle 7.3: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.01770(15)	0.00891(12)	0.01347(17)	0.00116(12)	-0.00134(15)	-0.00016(10)
Sn2	0.01618(15)	0.01050(13)	0.01708(17)	-0.00345(12)	-0.00366(15)	0.00110(10)
Sn3	0.02160(17)	0.01239(12)	0.01227(14)	0.00057(14)	0.00302(14)	0.00074(11)
B1	0.014(2)	0.005(2)	0.013(2)	0.0003(16)	-0.0018(18)	0.0010(16)
O1A	0.0132(16)	0.0109(14)	0.0223(18)	0.0000(12)	0.0063(13)	-0.0018(12)
O1B	0.0140(16)	0.0097(13)	0.0153(16)	0.0011(12)	-0.0016(12)	0.0008(11)
O12	0.0174(16)	0.0107(13)	0.0131(15)	-0.0010(11)	-0.0032(13)	0.0035(11)
O13	0.0254(16)	0.0102(13)	0.0119(16)	-0.0019(13)	-0.0057(17)	-0.0048(11)
B2	0.012(2)	0.012(2)	0.012(2)	-0.0006(18)	-0.0006(18)	0.0016(18)
O2	0.027(2)	0.0096(15)	0.0175(18)	-0.0014(12)	-0.0046(14)	-0.0052(13)
O23	0.047(2)	0.0099(15)	0.0143(19)	0.0032(12)	-0.0137(15)	-0.0104(15)
B3	0.018(3)	0.008(2)	0.017(3)	0.0026(18)	-0.003(2)	0.0004(18)
O3	0.033(2)	0.0135(15)	0.0099(16)	0.0010(12)	0.0079(14)	0.0054(13)
F1	0.0199(16)	0.0258(16)	0.0334(18)	-0.0057(12)	0.0058(13)	-0.0034(12)

Tabelle 7.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / Å	\varnothing / Å
Sn1–O	3	2.090(3)–2.167(3)	2.12(3)
Sn2–O	} 3(O)+1(F)	2.103(3)–2.452(3)	2.22(16)
Sn2–F1		2.348(3)	
Sn3–O	} 2(O)+1(F)	2.096(3)–2.204(3)	2.15(5)
Sn3–F1		2.058(3)	
B1–O	3	1.449(6)–1.486(6)	1.47(1)
B2–O	3	1.353(6)–1.374(6)	1.36(1)
B3–O	3	1.342(6)–1.393(6)	1.37(2)
Atome		Winkel / °	\varnothing / °
O–Sn–O/F ^{a)}		76.41(12)–91.06(11)	84.5(4.6)
O–B1–O		107.2(3)–111.3(3)	109.5(1.5)
O–B2–O		117.5(4)–122.0(4)	120.0(1.9)
O–B3–O		118.0(4)–122.9(4)	120.0(2.1)

^{a)}: betrachtet werden jeweils die drei O/F-Atome mit den geringsten Abständen

7.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$. Die Sn1- und Sn2-Atome bilden eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung (Abb. 7.2), wobei die hexagonalen Schichten leicht gewellt in der (001)-Ebene liegen und sich in [001]-Richtung gemäß der Stapelfolge $ABAB$ abwechseln (Abb. 7.3). 50 % der Oktaederlücken sind mit $[\text{Sn}_3\text{F}_1]^+$ -Einheiten besetzt. Dadurch bilden sich Zickzack-Ketten von kantenverknüpften, verzerrten Oktaedern in [100]-Richtung (Abb. 7.4). In den restlichen Oktaederlücken befinden sich die $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ -Anionen. Unter Einbeziehung der Besetzung der Oktaederlücken (O) ergibt sich die Stapelfolge $AOBO'AOBO'$.

Die Borateinheit (Abb. 7.5) bildet sich aus zwei trigonal planaren BO_3 -Gruppen und einem BO_4 -Tetraeder, die zu einer nicht weiter verknüpften B_3O_7 -Einheit kondensieren. Die B–O-Abstände schwanken mit 1.34–1.39 Å (BO_3) bzw. 1.45–1.49 Å (BO_4), geringfügig um die Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von 1.37 Å bzw. 1.47 Å. Die O–B–O-Winkel schwanken mit 117.5–122.9° (BO_3) bzw. 107.2–111.3° (BO_4) um die Mittelwerte von 120.0° bzw. 109.5°. Aufgrund der tetraedrischen BO_4 -Einheit ist der B_3O_3 -Ring nicht planar. Die Abweichung des BO_4 -Tetraeders um B1 von der Tetraedersymmetrie beträgt 0.14 %. Die in Abb. 7.5 gezeigten O–F-Abstände betragen 2.86–3.20 Å. Detaillierte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.4 aufgelistet.

Die drei kristallografisch unterscheidbaren Sn^{2+} -Kationen werden ausschließlich durch Sauerstoffatome (Sn1: dreifach) bzw. sowohl durch Sauerstoffatome als auch je ein Fluoratom (Sn2: vierfach; Sn3: dreifach) in Form einer trigonalen Pyramide (Sn1 und Sn3) bzw. einer Wippe (Sn2) koordiniert (Abb. 7.6). Die Sn–O-Abstände liegen im Bereich 2.09–2.45 Å. Die Distanz zwischen Sn2 und F1 ist mit 2.35 Å deutlich länger als zwischen Sn3 und F1 (2.06 Å). Die relativ gute Übereinstimmung mit der Summe der Einfachbindungsradien (2.04 Å ohne bzw. 2.12 Å mit Berücksichtigung des radienvergrößernden Effekts der freien Elektronenpaare am Fluor) legt das Vorliegen einer kovalenten Sn3–F1-Bindung nahe [146]. Die Umgebung der $[\text{SnF}]^+$ -Hantel ist in Abb. 7.7 dargestellt. Die in Abb. 7.5 und 7.7 gezeigten F–O-Abstände betragen 2.86–3.20 Å. Betrachtet man jeweils die drei O/F-Atome mit den geringsten Abständen zum Sn^{2+} -Kation, so liegen die O–Sn–O/F-Winkel mit 76.4–91.9° relativ nah bei 90°. Dies deutet auf den *p*-Charakter der Bindung zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen hin.

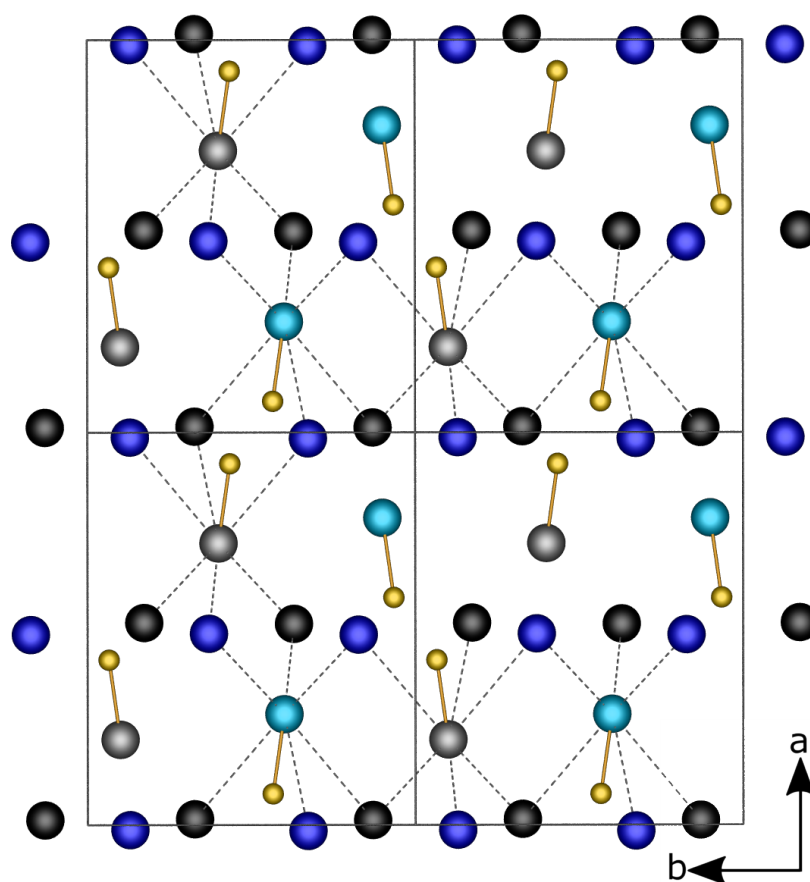


Abbildung 7.2: Hexagonale Kationenstruktur von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ in Blickrichtung [001]; Sn1 und Sn2 bilden die A-Schicht (blau) und B-Schicht (schwarz), Sn3 (türkis und grau) bildet mit F1 (gelb) $[\text{Sn}_3\text{F}]^+$ -Hanteln, die die Hälfte der Oktaederlücken besetzen; ausgewählte Oktaeder sind durch graue, gestrichelte Linien gekennzeichnet.

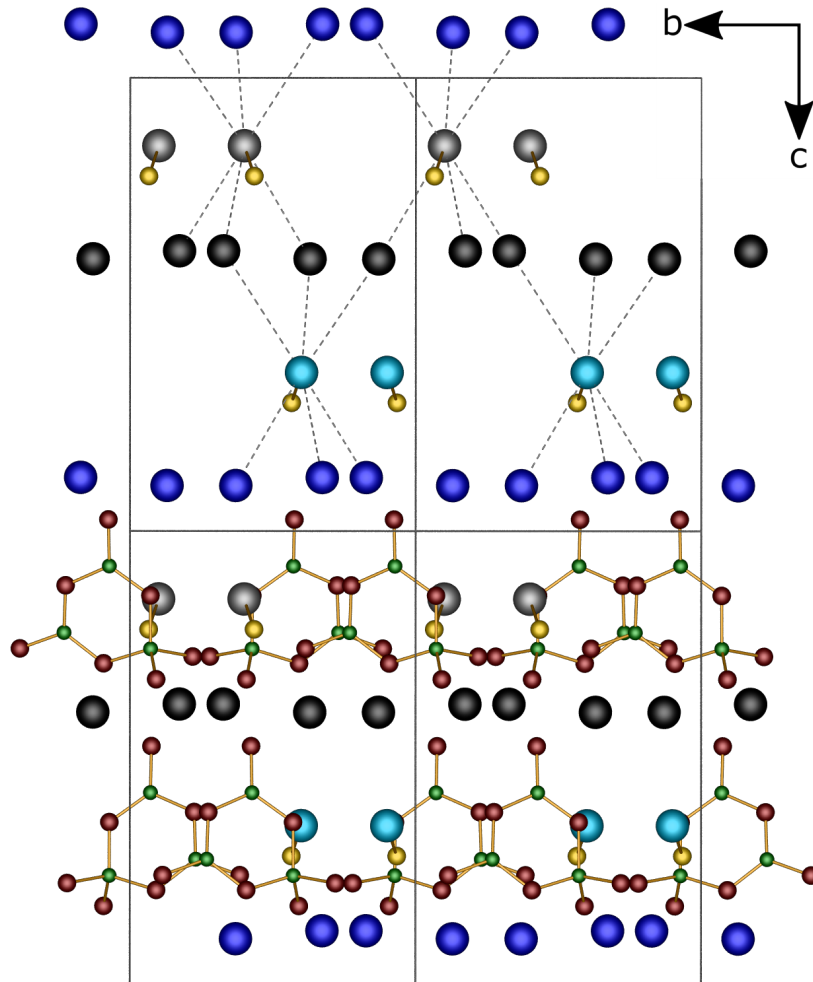


Abbildung 7.3: Kristallstruktur von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ in Blickrichtung $[100]$; Sn1 und Sn2 bilden die A-Schicht (blau) und B-Schicht (schwarz), Sn3 (türkis und grau) bildet mit F1 (gelb) $[\text{Sn}_3\text{F}_1]^+$ -Hanteln, die die Hälfte der Oktaederlücken besetzen; im oberen Teil der Abbildung sind die Borateinheiten der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; ausgewählte Oktaeder sind durch graue, gestrichelte Linien gekennzeichnet; Bor grün, Sauerstoff rot.

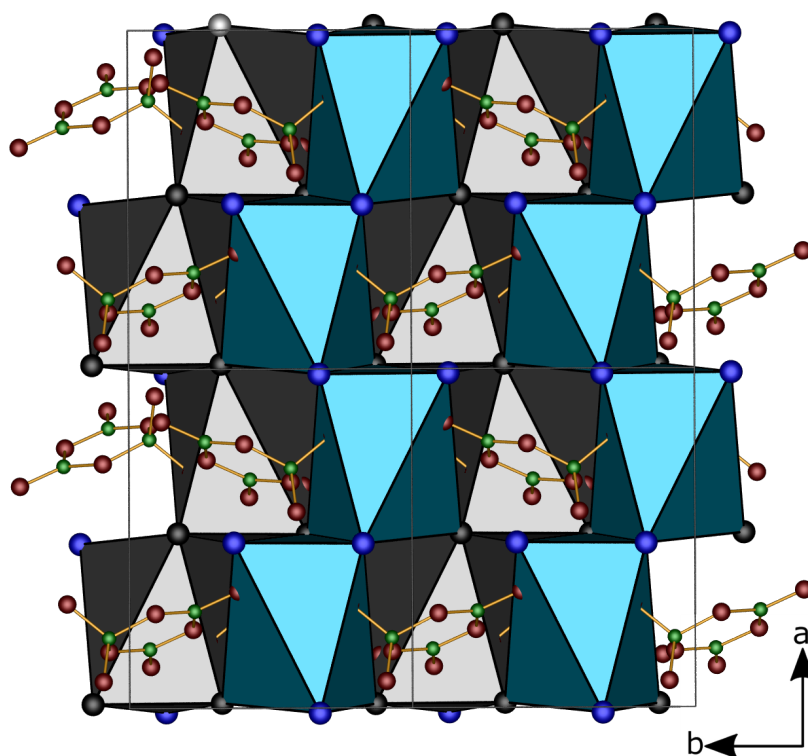


Abbildung 7.4: Kristallstruktur von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ in Blickrichtung $[001]$; die Oktaeder um die $[\text{Sn}_3\text{F}_1]^+$ -Hanteln (türkis: O -Schicht, grau: O' -Schicht) bilden kantenverknüpfte Ketten in $[100]$ -Richtung; Zinn blau (A -Schicht) und schwarz (B -Schicht), Bor grün, Sauerstoff rot.

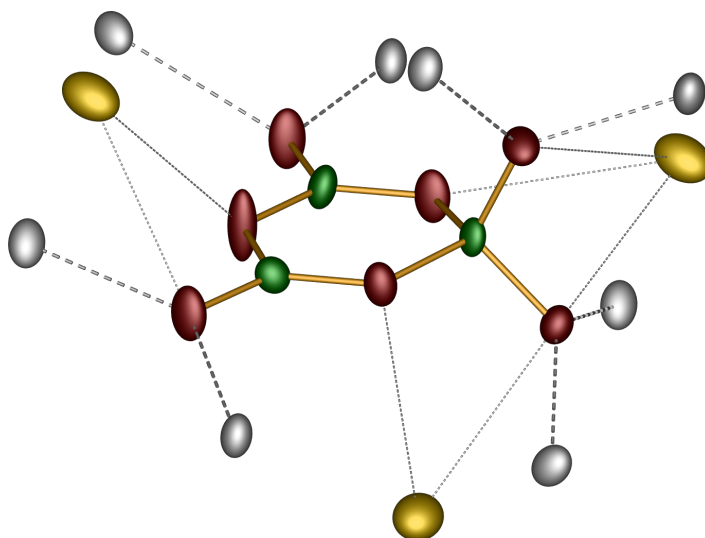


Abbildung 7.5: $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ -Einheit und deren Umgebung in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

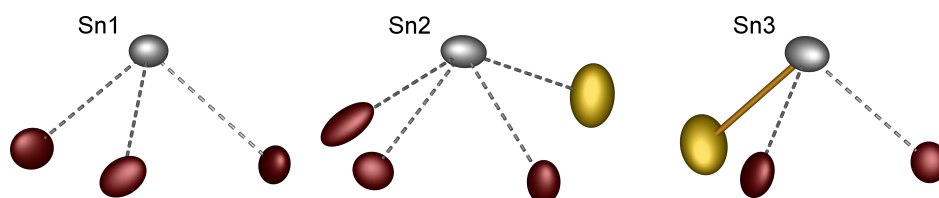


Abbildung 7.6: Koordinationsumgebungen der Zinnatome in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Zinn grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

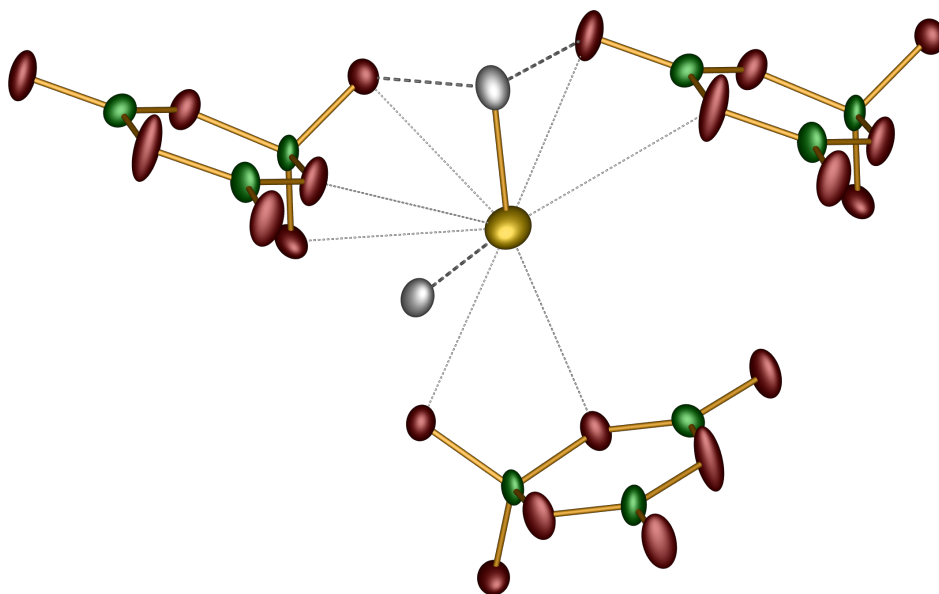


Abbildung 7.7: $[\text{Sn}_3\text{F}_1]^+$ -Hantel und deren Umgebung in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

7.1.4 Gitterenergetische Rechnungen

Mit einer Abweichung von $\Delta = 0.20\%$ ist das aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ im Sinne des MAPLE-Konzepts elektrostatisch konsistent (Tabelle 7.5). Als Referenzverbindungen dienen SnO (ICSD-Nr. 16481) [147], SnF_2 (ICSD-Nr. 308) [148] und B_2O_3 (ICSD-Nr. 16021) [106]. Das Vertauschen der Elementzuordnung von nicht kovalent gebundenem Fluor und terminalem Sauerstoff führt zu geringeren MAPLE-Werten und somit zu Abweichungen $\Delta > 1\%$ (siehe auch Abschnitt 9.1.4).

Tabelle 7.5: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen für $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
SnO	3759
SnF_2	2759
B_2O_3	21985
$2.5 \text{ SnO} + 0.5 \text{ SnF}_2 + 1.5 \text{ B}_2\text{O}_3$	43754
$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$	43843
$\Delta = 0.20\%$	

7.1.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Ramanspektren von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (Abb. 7.8) wurden jeweils an polykristallinen Proben aufgenommen. Oberhalb von 1600 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet, wodurch das Vorliegen von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. In Tabelle 7.6 sind die beobachteten und mittels DFT berechneten Bandenlagen aufgelistet. Aufgrund der großen Anzahl an Banden im IR-Spektrum sowie der geringen Intensität der Banden $> 250\text{ cm}^{-1}$ im Ramanspektrum erfolgt nur eine grobe Zuordnung. Grundsätzlich stimmt die Aufspaltung der einzelnen Gruppen von Schwingungen von gemessenem und mittels DFT-Daten simuliertem Spektrum überein. Im IR-Spektrum liegen die asymmetrischen Streckschwingungen der BO_3 -Gruppen im Bereich $1450\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. Deren symmetrische Streckschwingungen überlagern sich im Bereich $1050\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ mit den asymmetrischen Streckschwingungen der BO_4 -Gruppe. Unterhalb von 750 cm^{-1} treten Deformations- und Ringschwingungen auf. Im Ramanspektrum sind oberhalb von 250 cm^{-1} nur wenige schwache Banden zu erkennen. Erst im Bereich der Gitterschwingungen $< 320\text{ cm}^{-1}$ werden diese intensiver.

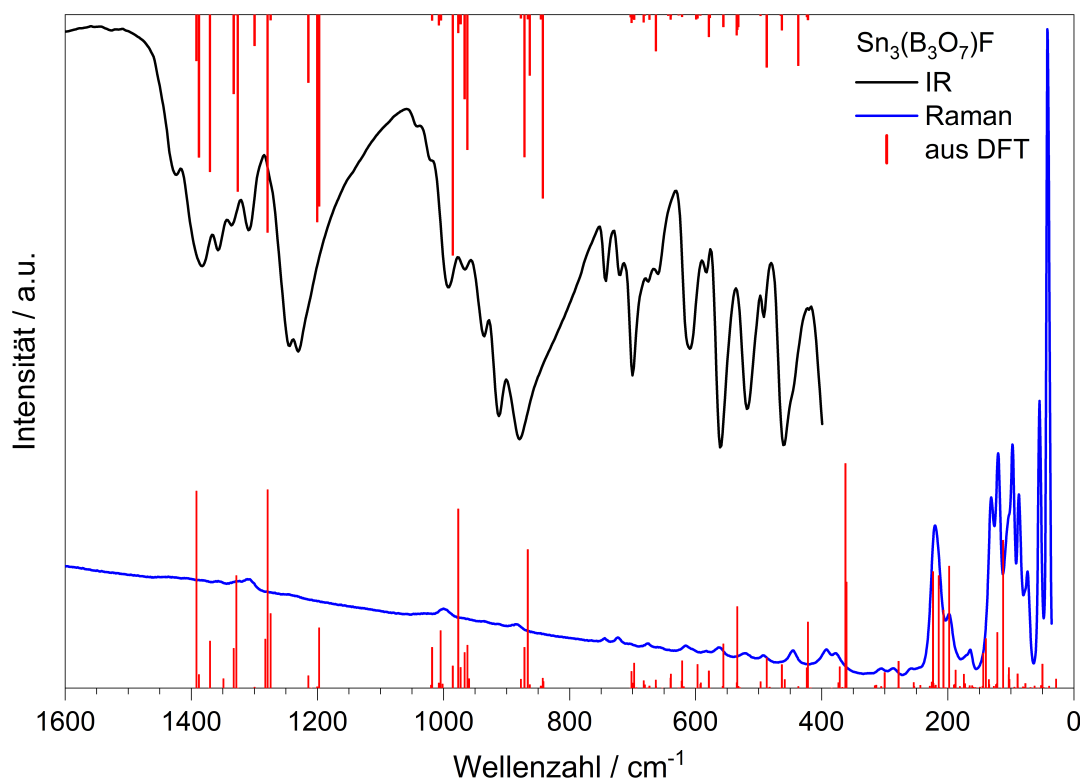


Abbildung 7.8: IR- (schwarz) und Ramanspektrum (blau) von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen; oberhalb von 1600 cm^{-1} wurden keine Banden beobachtet.

Tabelle 7.6: Beobachtete IR- und Ramanbanden von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ sowie deren Zuordnung anhand von DFT-Daten

IR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	DFT / cm^{-1}	Zuordnung
1450–1150	1310	1400–1190	$\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$
1050–750	998	1020–950	$\nu_{\text{s}}(\text{BO}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)$
	883	880–840	$\nu_{\text{as}}(\text{BO}_4)$
< 750	750–330	710–355	Deformations- und Ringschwingungen
	< 320	< 320	Gitterschwingungen

7.1.6 Thermische Analyse

Das thermische Verhalten von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ wurde mittels DSC bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ und mittels TGA bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die DSC-Messung wurde an der TA Instruments DSC 2920 unter Verwendung eines Standard-Aluminium-Tiegels mit gelochtem Deckel durchgeführt. Die TGA-Kurve wurde an der TA Instruments Q500 TGA in einem Korundtiegel aufgenommen. Beide Messungen wurden unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die DSC-Kurve (Abb. 7.9) zeigt im untersuchten Bereich drei endotherme Signale. Das erste Signal mit einer *Onset*-Temperatur von ca. $380\text{ }^\circ\text{C}$ rührt von der Zersetzung eines geringen Anteils der Nebenphase $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$. Dieser war so gering, dass die Reflexe von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ nicht im Röntgenpulverdiffraktogramm erkennbar waren. Das zweite Signal mit einer *Onset*-Temperatur von ca. $465\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich mit dem Aufschmelzen eines geringen Anteils des im Überschuss

eingewogenen Edukts B_2O_3 erklären, welches röntgenamorph und somit ebenfalls nicht im Röntgenpulverdiffraktogramm sichtbar ist. Das darauf folgende, deutlich intensivere endotherme Signal entspricht der Zersetzung von $Sn_3(B_3O_7)F$. Die Verbindung ist unter Stickstoff bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, bevor sie sich zu $Sn_3B_4O_9$ zersetzt. $Sn_3B_4O_9$ ist das erste unter Normaldruck synthetisierte Zinnborat. Die detaillierte Beschreibung dieser Verbindung soll jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit sein und wurde separat publiziert [149]. Die TGA von $Sn_3(B_3O_7)F$ (kleines Diagramm in Abb. 7.9) zeigt ab ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ einen Massenverlust in zumindest zwei schlecht aufgelösten Stufen, der bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht abgeschlossen ist. Dies könnte auf das langsamem Abdampfen von B_2O_3 hindeuten. Eine genauere Aussage kann erst nach Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von $Sn_3B_4O_9$ getroffen werden.

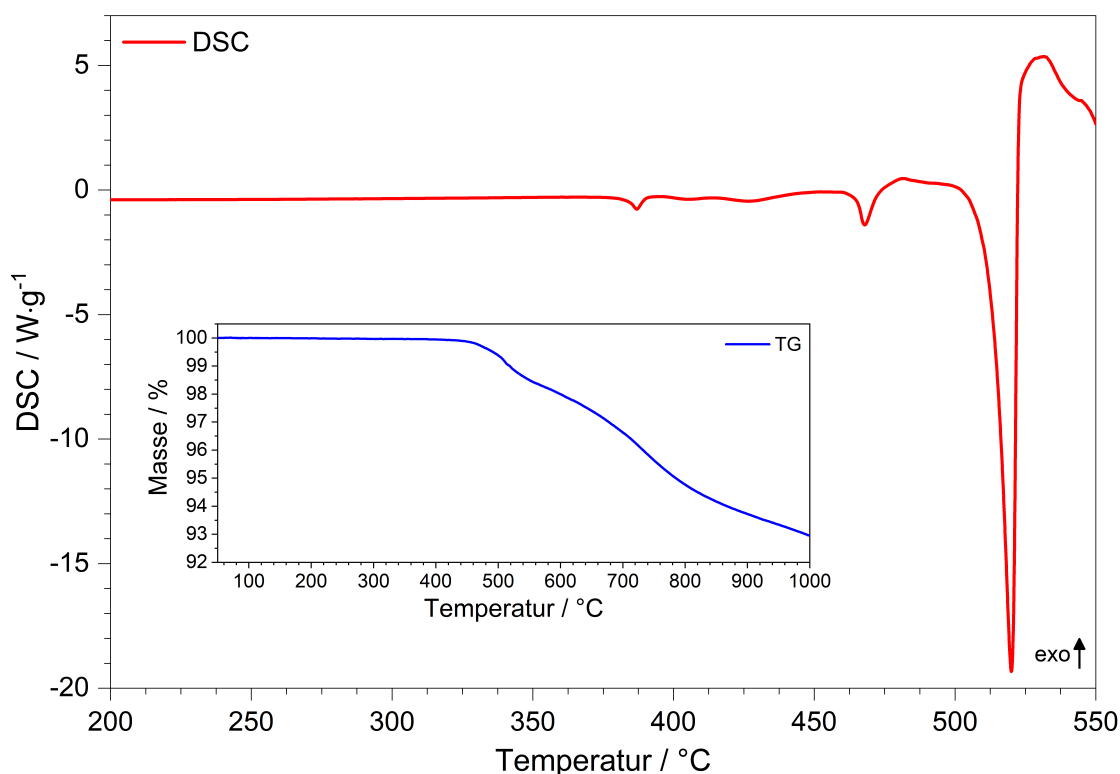


Abbildung 7.9: Heizkurve (rot) der DSC-Messung von $Sn_3(B_3O_7)F$ im Bereich $200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$; das kleine Diagramm zeigt den Massenverlust in der TGA (blau) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Neben der Analyse der thermischen Eigenschaften von $Sn_3(B_3O_7)F$ wurde auch die Bildung der Verbindung aus den Edukten in der DSC verfolgt. Dazu wurden die getrockneten Edukte SnF_2 und B_2O_3 in der Glovebox im Verhältnis 9 : 7 eingewogen, miteinander verrieben und in einen Standard-Aluminium-DSC-Tiegel gefüllt. Dieser wurde direkt nach dem Ausschleusen aus der Glovebox verschlossen (durch Kaltverschweißen mittels spezieller Presse) und das Loch im Deckel erst direkt vor dem Start der DSC-Messung in den Deckel gestochen. Die Messung wurde an der TA Instruments DSC 2920 unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die DSC-Kurve (Abb. 7.10) zeigt mehrere Signale und somit das Vorliegen mehrerer Zwischenstufen. Dass im Bereich um $100\text{ }^\circ\text{C}$ kein endothermer Ausschlag der Kurve zu sehen ist, zeigt dass die Edukte SnF_2 und B_2O_3 vollständig trocken waren. Erst bei ca. $145\text{ }^\circ\text{C}$ und $162\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen sich zwei schwache endotherme Signale, bevor bei $166\text{ }^\circ\text{C}$ eine exotherme Reaktion mit zwischenzeitlichem Aufschmelzen eines Produkts

erfolgt. Die Edukte schmelzen mit $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SnF_2) bzw. ca. $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ (B_2O_3) erst bei deutlich höheren Temperaturen. Bei ca. $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt eine unbekannte Verbindung vor, deren Röntgenpulverdiffraktogramm in Abb. 7.11 abgebildet ist. Die Reaktion scheint zumindest teilweise in Form einer Redoxreaktion abzulaufen, da die DSC-Kurve bei $231.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Schmelzsignal von elementarem Zinn zeigt. Anschließend erfolgt im Temperaturbereich $240\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine weitere, vermutlich zweistufige Reaktion. Bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt primär $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ vor, eventuell mit einer geringen Nebenphase $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ (siehe Abschnitt 8.3).

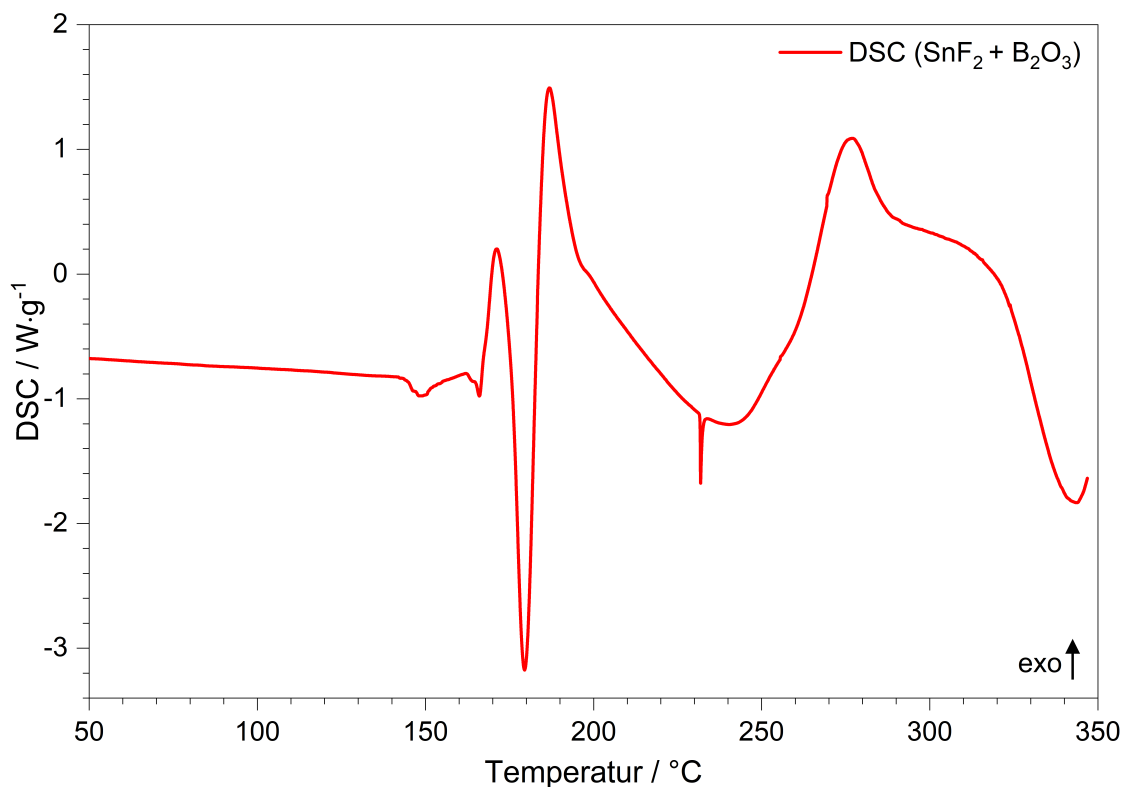


Abbildung 7.10: DSC-Heizkurve bei der Reaktion von SnF_2 und B_2O_3 zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ im Bereich $50\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

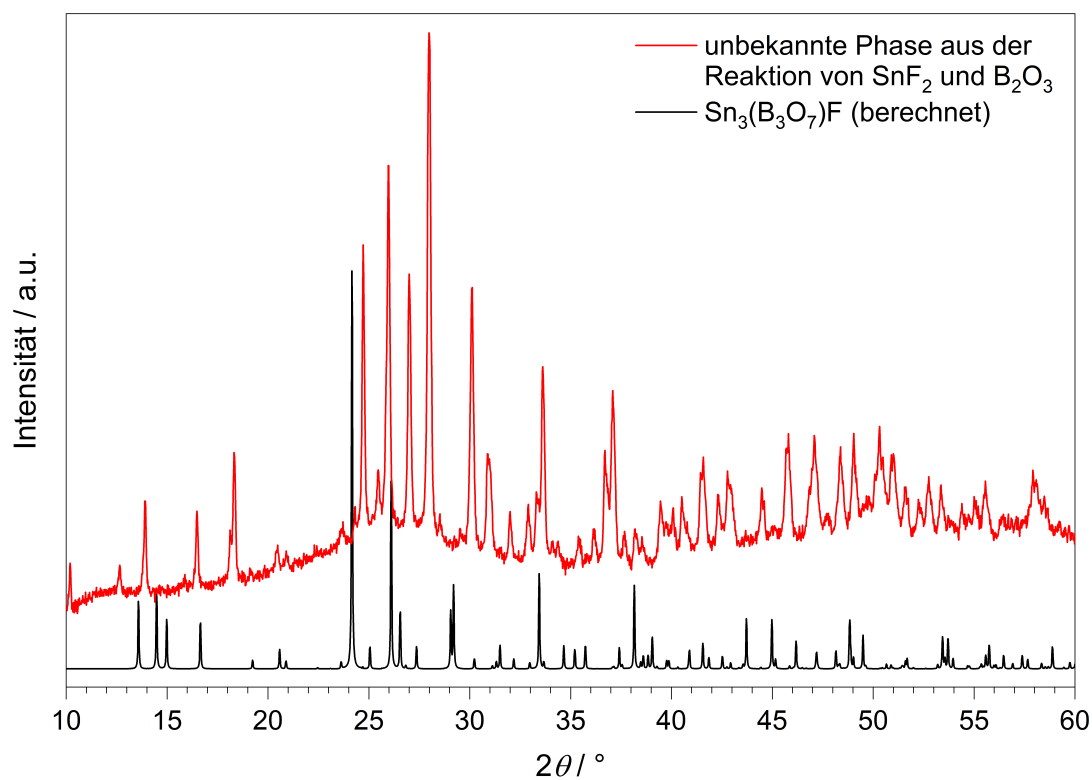


Abbildung 7.11: Röntgenpulverdiffraktogramm der unbekannten Phase aus der Reaktion von SnF_2 und B_2O_3 bei 220°C .

7.1.7 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (Abb. 7.12) zeigt eine Absorptionskante, deren Zentrum bei ca. 325 nm liegt. Aus dem Spektrum lässt sich eine optische Bandlücke von ca. 4.0 eV abschätzen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen von ca. 3.8 eV, die die Bandlücke üblicherweise leicht unterschätzen.

Auch $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ besitzt mit $Pna2_1$ (Nr. 33) eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe. Die Untersuchung auf SHG-Aktivität durch Prof. Dr. B. Winkler ergab eine SHG-Intensität in der Größenordnung von Zinkoxid (ZnO). Als weitere Referenzmaterialien wurden Korund (Al_2O_3 , zentrosymmetrisch) und Quarz ausgewählt. Die Daten der Messreihe wurden auf die SHG-Intensität von Quarz normiert (Tabelle 7.7).

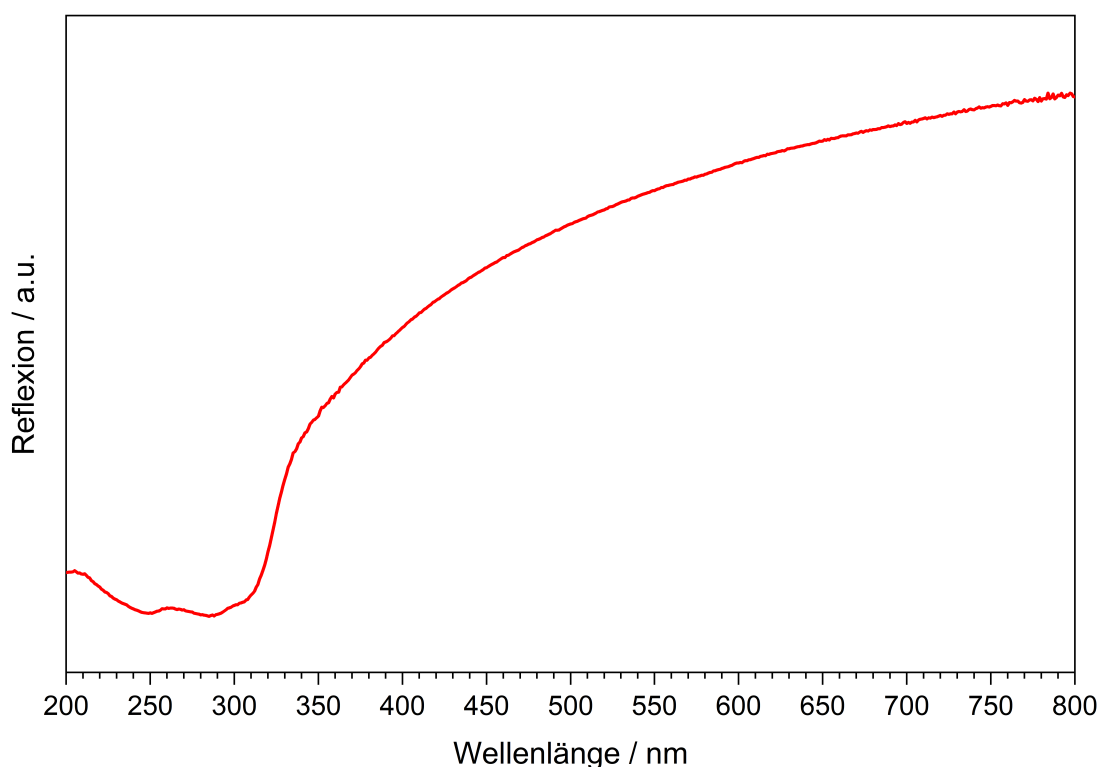


Abbildung 7.12: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$.

Tabelle 7.7: Beobachtete SHG-Intensitäten von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ sowie den untersuchten Referenzverbindungen; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	relative SHG-Intensität
$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$	8.7(22)
Korund	0.01(3)
Quarz	1.0(2)
ZnO	8.8(24)

7.2 $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$

Mit $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ konnte in dieser Arbeit ein weiteres Zinnboratfluorid strukturell aufgeklärt werden. Die Tatsache, dass diese Verbindung bei DSC-Untersuchungen im System $\text{SnF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ gefunden wurde, verdeutlicht die hohe Relevanz dieser Methode bei der strukturellen Erweiterung der Boratfluoride und Fluorooxoborate. Die Ergebnisse wurden im März 2018 von Prof. Dr. H. A. Höpfe auf dem Hemdsärmelkolloquium in Leipzig vorgestellt und im Juni 2019 in *Dalton Transactions* [149] veröffentlicht. Parallel dazu wurde $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ von *Lu et al.* [150] publiziert.

7.2.1 Synthese

$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ wurde in einem DSC-Experiment erhalten, dessen Ziel es war, durch Ostwald-Reifung aus polykristallinem $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ (Abschnitt 8.3) einen großen Einkristall dieser Verbindung zu erhalten. Dazu wurde das Pulver in einem geschlossenen Niederdrucktiegel in der DSC bis zum Beginn des Schmelzvorgangs bei ca. 380 °C erhitzt (vgl. Abb. 8.35), anschließend auf 320 °C abgekühlt und erneut auf 380 °C erhitzt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 19 Mal wiederholt, die Heiz- und Kühlrate betrug jeweils 2 °C·min⁻¹. Die resultierende DSC-Kurve ist in Abb. 7.13 dargestellt. Vom 1. zum 19. Durchlauf verringert sich der endotherme Ausschlag zwischen 360–380 °C deutlich. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der DSC-Tiegel geöffnet. Statt dem gesuchten $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ -Kristall hatte sich ein einzelner, relativ großer und verwachsener Kristall von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ gebildet (Abb. 7.14).

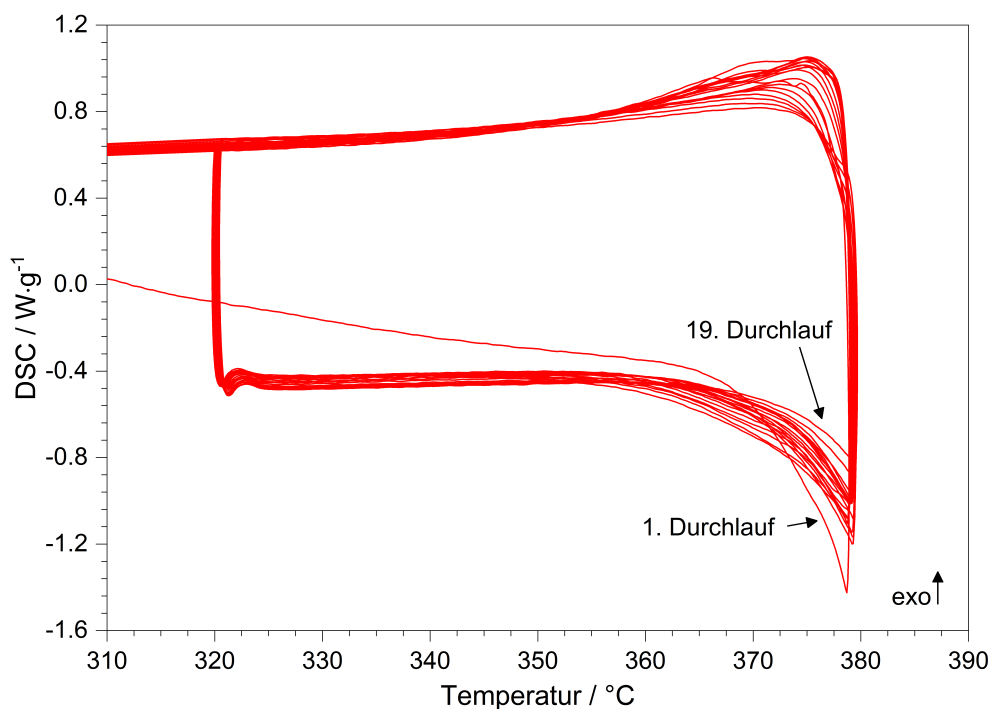


Abbildung 7.13: Verlauf des DSC-Experiments aus dem $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ erhalten wurde.

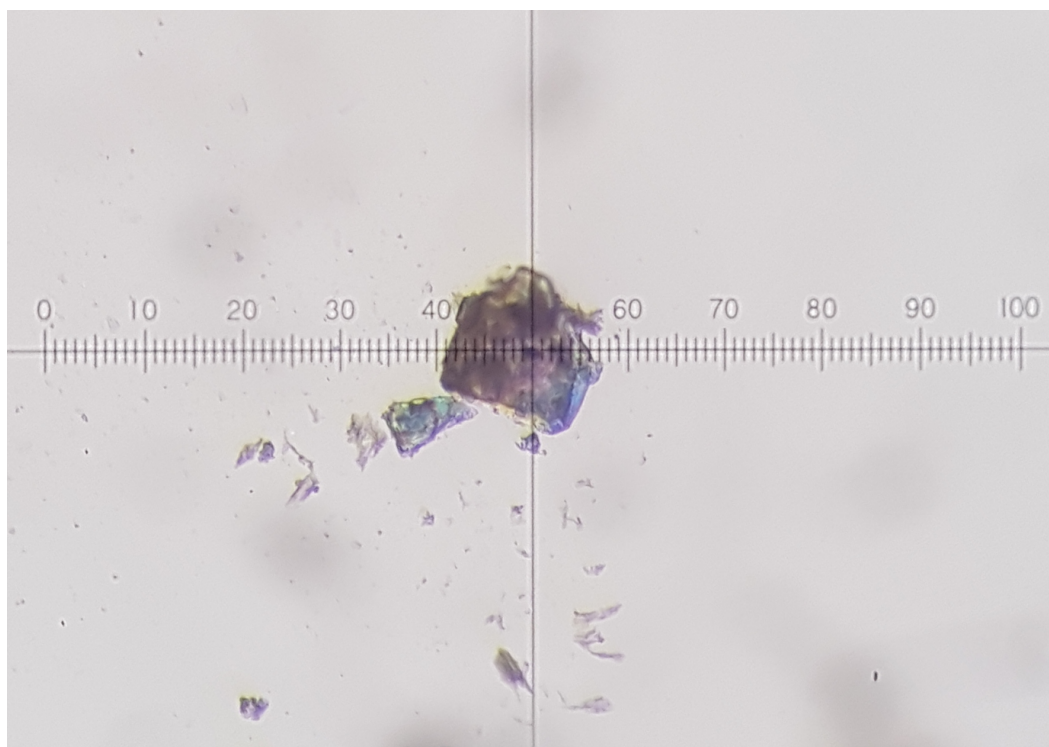


Abbildung 7.14: Aufnahme des aus dem DSC-Experiment erhaltenen Kristalls von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ unter dem optischen Mikroskop.

7.2.2 Röntgenstrukturanalyse

Ein Bruchstück dieses Kristalls wurde unter dem Polarisationsmikroskop isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. An einem Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 36715 Reflexintensitäten vermessen. Von den 3084 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.054$) wurden 2674 beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.045$ und $wR_2 = 0.069$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 7.9 bis 7.11 aufgelistet.

Tabelle 7.8: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	524.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
a / Å	10.3799(2)
b / Å	8.5978(2)
c / Å	23.7071(8)
β / °	93.5650(10)
Zellvolumen / Å ³	2111.63(10)
Z	8
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.297
Kristallgröße / mm ³	$0.080 \times 0.025 \times 0.010$
Kristallform	Block
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	4.814
$F(000)$	1920
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / Å	Mo- K_α 0.71073
Temperatur / K	297(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 14 \pm 12 \pm 33$
Messbereich / °	$3.079 \leq \theta \leq 30.000$
gemessene Reflexintensitäten	36715
symmetrieunabhängige Reflexe	3084
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	2674
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.6858 / 0.7479
R_{int}	0.054
verfeinerte Parameter Restraints	199 0
R_σ	0.024
R_1 (alle Daten)	0.045
wR_2 (alle Daten)	0.069
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0210P)^2 + 27.7161P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.158
Restelektronendichte min./max. / e ⁻ ·Å ⁻³	-1.403 / 1.877

Tabelle 7.9: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sn1	8 <i>f</i>	0.40412(3)	0.66830(4)	0.00535(2)	0.01289(8)
Sn2	8 <i>f</i>	0.36537(3)	0.43012(3)	0.16216(2)	0.01347(8)
B1	8 <i>f</i>	0.2214(4)	0.7372(5)	0.2225(2)	0.0103(8)
B2	8 <i>f</i>	0.3193(5)	0.9964(6)	0.2214(2)	0.0138(9)
B3	8 <i>f</i>	0.4306(5)	0.7816(6)	0.1808(2)	0.0126(9)
B4	8 <i>f</i>	0.5945(4)	0.8328(5)	0.1143(2)	0.0093(8)
B5	8 <i>f</i>	0.5922(5)	1.1196(6)	0.1409(2)	0.0120(9)
B6	8 <i>f</i>	0.4294(5)	1.0210(6)	0.0751(2)	0.0109(8)
B7	8 <i>f</i>	0.7000(4)	0.6274(5)	0.0577(2)	0.0105(9)
O12	8 <i>f</i>	0.2357(3)	0.8967(3)	0.24407(12)	0.0102(6)
O13	8 <i>f</i>	0.3492(3)	0.6770(3)	0.20383(13)	0.0104(6)
O15	8 <i>f</i>	0.1324(3)	0.7398(4)	0.17292(14)	0.0167(7)
O21	8 <i>f</i>	0.1739(3)	0.6487(4)	0.26764(15)	0.0183(7)
O23	8 <i>f</i>	0.4070(4)	0.9385(4)	0.18502(17)	0.0267(9)
O34	8 <i>f</i>	0.5348(3)	0.7312(3)	0.15427(13)	0.0125(6)
O45	8 <i>f</i>	0.6517(3)	0.9751(3)	0.14311(12)	0.0098(5)
O46	8 <i>f</i>	0.4940(3)	0.8828(4)	0.07038(13)	0.0117(6)
O47	8 <i>f</i>	0.7044(3)	0.7539(4)	0.09177(13)	0.0113(6)
O56	8 <i>f</i>	0.4876(3)	1.1443(4)	0.10247(14)	0.0145(6)
O67	8 <i>f</i>	0.3078(3)	1.0343(4)	0.04997(14)	0.0165(6)
O7	8 <i>f</i>	0.5917(3)	0.5800(4)	0.02725(15)	0.0192(7)
F1	8 <i>f</i>	0.3465(3)	0.5729(4)	0.07924(13)	0.0282(7)

Tabelle 7.10: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.01036(13)	0.01343(14)	0.01474(14)	0.00044(11)	-0.00029(10)	0.00265(11)
Sn2	0.00957(13)	0.01127(14)	0.01961(15)	-0.00171(11)	0.00113(10)	0.00220(11)
B1	0.010(2)	0.0056(19)	0.015(2)	-0.0024(16)	0.0025(17)	-0.0006(16)
B2	0.016(2)	0.008(2)	0.018(2)	-0.0014(18)	0.0061(18)	-0.0035(17)
B3	0.018(2)	0.007(2)	0.014(2)	0.0010(16)	0.0033(18)	0.0020(17)
B4	0.0065(18)	0.0077(19)	0.014(2)	-0.0032(17)	-0.0003(15)	-0.0006(16)
B5	0.010(2)	0.012(2)	0.014(2)	-0.0014(17)	-0.0008(17)	-0.0010(17)
B6	0.011(2)	0.008(2)	0.013(2)	0.0005(16)	0.0024(16)	0.0032(16)
B7	0.008(2)	0.0066(19)	0.017(2)	-0.0045(17)	0.0002(17)	0.0043(16)
O12	0.0156(14)	0.0028(13)	0.0127(14)	-0.0020(10)	0.0044(11)	0.0005(11)
O13	0.0086(13)	0.0064(13)	0.0164(14)	-0.0015(11)	0.0036(11)	-0.0025(11)
O15	0.0164(15)	0.0093(14)	0.0234(17)	-0.0082(13)	-0.0072(13)	0.0061(12)
O21	0.0214(17)	0.0069(14)	0.0282(18)	0.0026(13)	0.0153(14)	0.0030(12)
O23	0.033(2)	0.0051(15)	0.045(2)	-0.0062(14)	0.0304(17)	-0.0062(14)
O34	0.0108(14)	0.0084(13)	0.0189(15)	-0.0009(12)	0.0047(12)	-0.0026(11)
O45	0.0065(12)	0.0076(13)	0.0152(14)	-0.0034(11)	-0.0012(10)	0.0006(10)
O46	0.0097(14)	0.0106(14)	0.0144(15)	-0.0047(11)	-0.0025(11)	0.0036(11)
O47	0.0081(13)	0.0085(13)	0.0171(15)	-0.0048(11)	0.0001(11)	0.0003(11)
O56	0.0137(15)	0.0087(14)	0.0202(16)	-0.0028(12)	-0.0064(12)	0.0022(11)
O67	0.0104(14)	0.0163(15)	0.0222(16)	-0.0105(13)	-0.0039(12)	0.0067(12)
O7	0.0122(15)	0.0162(16)	0.0284(18)	-0.0111(14)	-0.0055(13)	0.0042(13)
F1	0.0306(16)	0.0329(18)	0.0212(15)	0.0057(13)	0.0031(12)	-0.0127(14)

Tabelle 7.11: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA	\varnothing / \AA
Sn1–O	3(O)+1(F)	2.124(3)–2.543(3)	2.31(17)
Sn1–F1		2.057(3)	
Sn2–O	5(O)+1(F)	2.269(3)–2.979(4)	2.58(26)
Sn2–F1		2.315(3)	
B_Δ –O	3	1.334(6)–1.397(5)	1.37(2)
B_\square –O	4	1.427(6)–1.515(5)	1.47(3)
Atome	Winkel / $^\circ$		\varnothing / $^\circ$
O–Sn–O / F ^{a)}	73.18(13)–87.70(14)		80.5(5.7)
O– B_Δ –O	113.6(4)–124.7(4)		120.0(2.8)
O– B_\square –O	104.4(3)–114.1(3)		109.5(2.8)

^{a)}: betrachtet werden jeweils die drei O/F-Atome mit den geringsten Abständen;
 B_Δ : trigonal-planar umgebene Boratome; B_\square : tetraedisch umgebene Boratome

7.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ kristallisiert in einer Schichtstruktur in der Raumgruppe $C2/c$. Der FBB der anionischen Teilstruktur (Abb. 7.15) ist eine B_7O_{15} -Einheit, die aus zwei B_3O_7 -Ringen und einer trigonal-planaren BO_3 -Einheit besteht, die über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom am B_4O_4 -Tetraeder verknüpft sind. Die B–O-Abstände schwanken mit 1.33–1.40 Å (B_Δ) bzw. 1.43–1.52 Å (B_\square) im üblichen Bereich um die Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83]. Auch die O–B–O-Winkel variieren mit 113.6–124.7° (B_Δ) bzw. 104.4–114.1° (B_\square) im üblichen Maß um die Mittelwerte von 120.0° bzw. 109.4°. Die Abweichung der BO_4 -Einheiten von der Tetraedersymmetrie beträgt 0.51 % (B_1) bzw. 0.41 % (B_4). Die einzelnen FBBs kondensieren über je sechs Sauerstoffatome (in Abb. 7.15 und 7.16 türkis markiert) miteinander zu einer Schicht, die sich in der (001)-Ebene ausdehnt (Abb. 7.16). Während die Sn2-Atome innerhalb dieser Schicht liegen, befindet sich eine Schicht aus $[\text{SnF}_6]^{2+}$ -Einheiten zwischen den Boratschichten (Abb. 7.17). Daraus ergibt sich eine Stapelfolge $ABA'B'$ in [001]-Richtung.

Der Abstand Sn1–F1 entspricht mit 2.06 Å einer kovalenten Einfachbindung, analog zur $[\text{SnF}]^+$ -Einheit in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (Abschnitt 7.1.3). Zusätzlich zu F1 ist Sn1 zu drei weiteren Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 7.18 links). Deren Abstände liegen im Bereich 2.12–2.54 Å. Sn2 wird von fünf Sauerstoffatomen und einem Fluoratom koordiniert (Abb. 7.18 rechts). Die Bindung zwischen Sn2 und F1 hat mit 2.32 Å eher koordinativen Charakter. Drei Sauerstoffatome zeigen mit 2.27–2.53 Å ähnliche Abstände zu Sn2 wie bei Sn1. Die Sauerstoffatome O47 und O21 hingegen sind mit 2.74 Å bzw. 2.98 Å deutlich weiter entfernt. Laut den ECoN-Rechnungen tragen sie dennoch zur Koordination des Sn2-Atoms bei. Betrachtet man jeweils die drei O/F-Atome mit den geringsten Abständen zum Zinnatom, so liegen die O–Sn–O/F-Winkel mit 73.2–87.7° relativ nah bei 90°. Dies deutet auf den *p*-Charakter der Bindung zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen hin. Die Umgebung der $[\text{SnF}]^+$ -Hantel ist in Abb. 7.19 dargestellt. Die eingezeichneten F–O-Abstände betragen 2.73–3.14 Å.

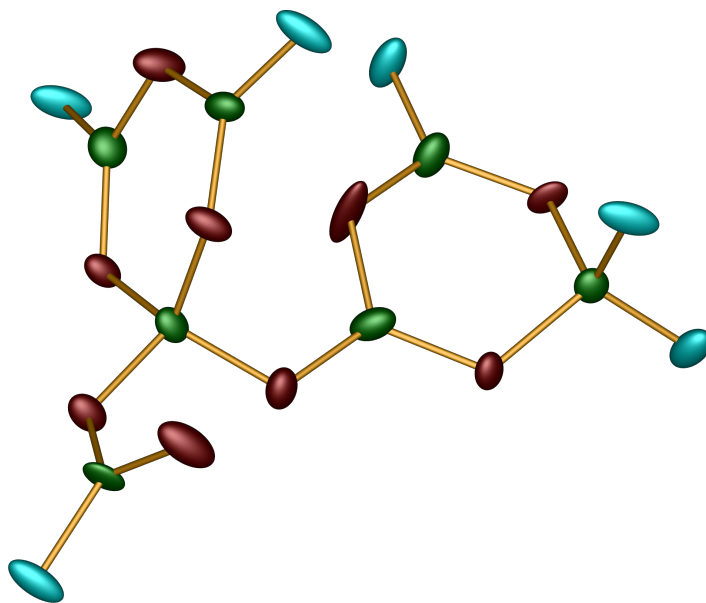


Abbildung 7.15: FBB von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Bor grün, Sauerstoff rot (innerhalb eines FBB) und türkis (zwischen FBBs verbrückend); alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

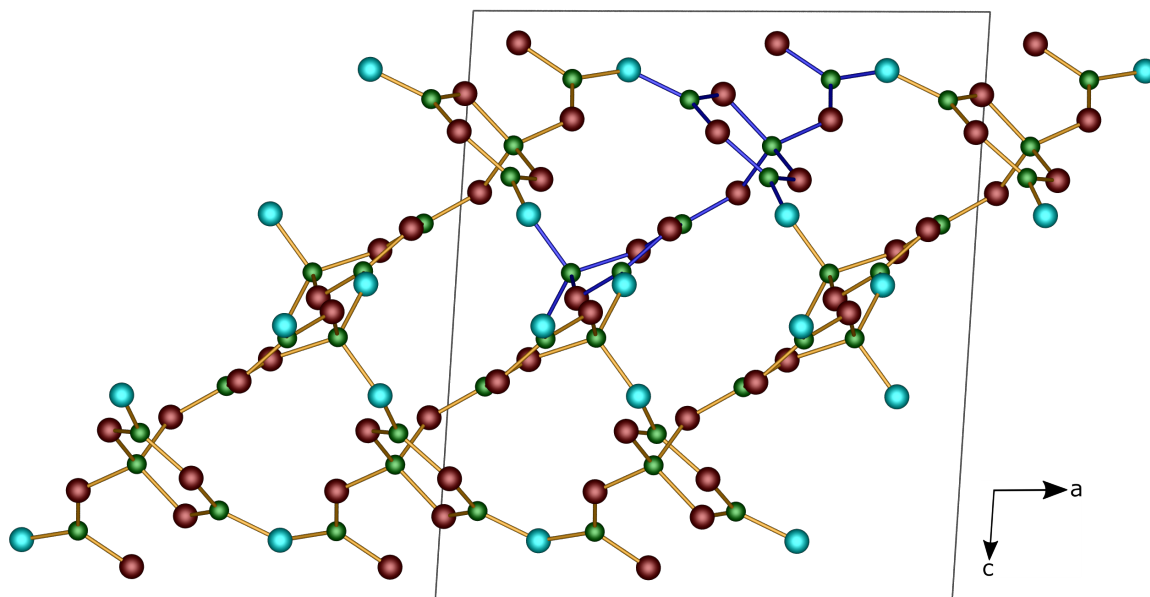


Abbildung 7.16: Die Boratschicht in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ in Blickrichtung $[010]$; Bor grün, Sauerstoff rot (innerhalb eines FBB) und türkis (zwischen FBBs verbrückend); ein FBB ist mit blauen Bindungen hervorgehoben.

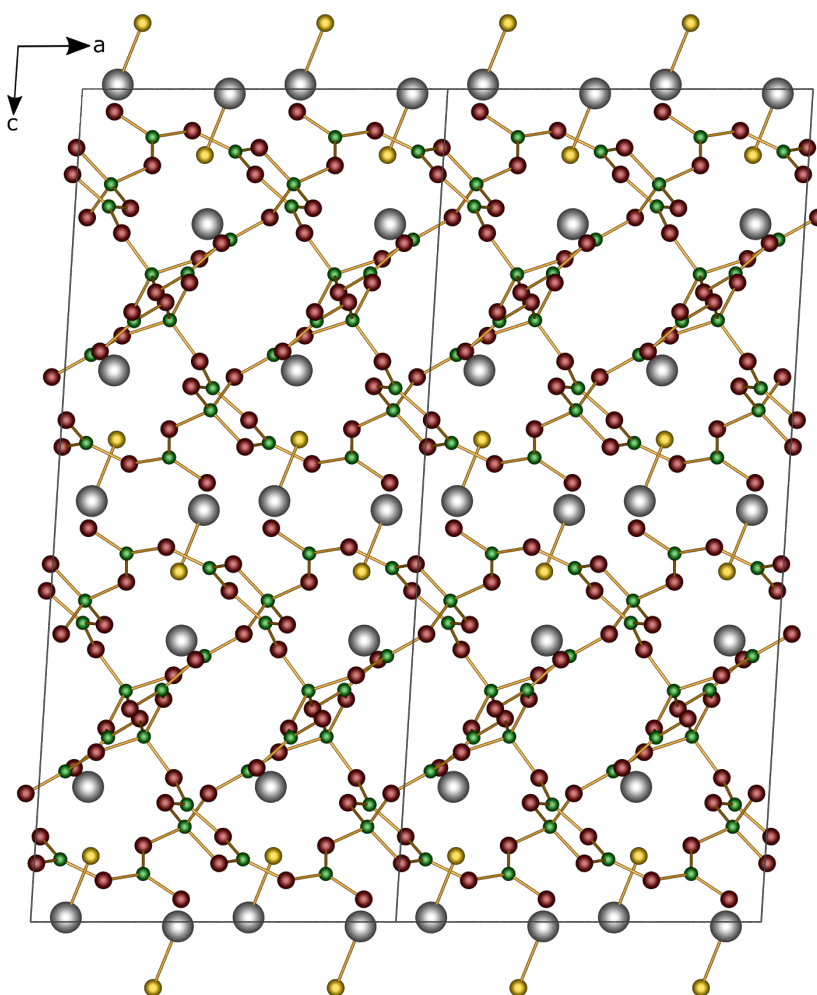


Abbildung 7.17: Kristallstruktur von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ in Blickrichtung $[010]$; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

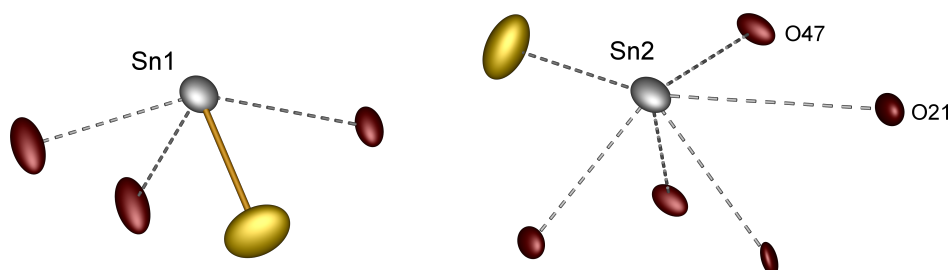


Abbildung 7.18: Koordinationsumgebungen der Zinnatome in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Zinn grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

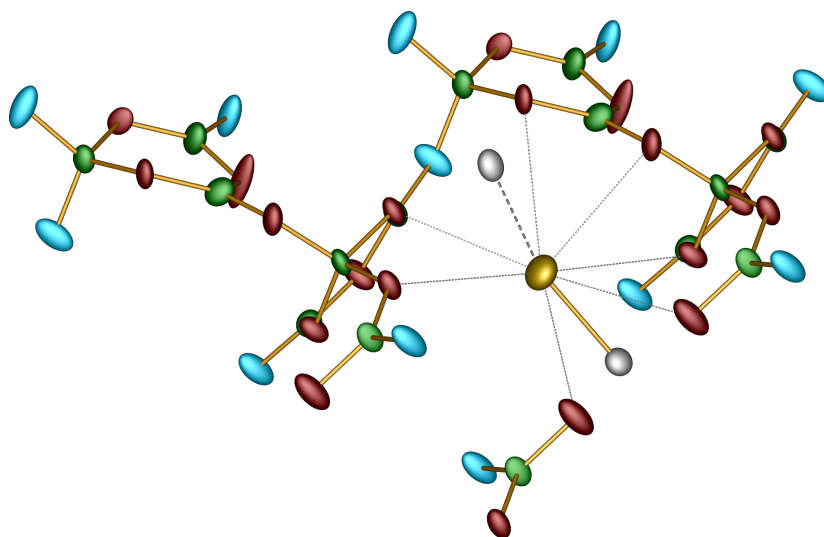


Abbildung 7.19: Umgebung des Fluoratoms in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot (innerhalb eines FBB) und türkis (zwischen FBBs verbrückend), Fluor gelb; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt.

7.2.4 Gitterenergetische Rechnungen

Mit einer Abweichung von nur $\Delta = 0.04\%$ ist das aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ im Sinne des MAPLE-Konzepts elektrostatisch konsistent (Tabelle 7.12). Als Referenzverbindungen dienen SnO (ICSD-Nr. 16481) [147], SnF_2 (ICSD-Nr. 308) [148] und B_2O_3 (ICSD-Nr. 16021) [106]. Die ECoN-Berechnungen (Tabelle 7.13) verdeutlichen den unterschiedlichen Bindungscharakter von F1 an Sn1 bzw. Sn2. Auch die - im Verhältnis zu den restlichen Sauerstoffatomen - deutlich schwächere Koordination von O47 und O21 an Sn2 ist aus den Daten ersichtlich.

Tabelle 7.12: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen für $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
SnO	3759
SnF_2	2759
B_2O_3	21985
$1.5 \text{ SnO} + 0.5 \text{ SnF}_2 + 3.5 \text{ B}_2\text{O}_3$	83966
$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$	84000
$\Delta = 0.04\%$	

Tabelle 7.13: Beiträge der Sauerstoff- und Fluoratome zu den Koordinationsumgebungen der Zinnatome in $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$; die jeweils durch eine horizontale Linie abgetrennten Atome liefern keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / Å	Beitrag zu ${}^1\text{ECoN}$	Beitrag zu ${}^n\text{ECoN}$
Sn1	F1	2.06	1.153	1.176
	O7	2.12	1.150	1.174
	O7	2.27	0.750	0.773
	O46	2.54	0.215	0.228
	O67	3.04	0.002	0.002
Sn2	O45	2.27	1.276	1.348
	O13	2.35	1.065	1.140
	F1	2.32	0.966	1.042
	O12	2.53	0.629	0.700
	O47	2.74	0.256	0.304
	O21	2.98	0.056	0.075
	O34	3.14	0.013	0.019

$n = 3$ für Sn1; $n = 4$ für Sn2

8 Fluorooxoborate

Im Gegensatz zu den in Kapitel 7 behandelten Boratfluoriden weisen Fluorooxoborate gemischt kovalente Bindungen zwischen den zentralen Boratomen und Fluor- sowie Sauerstoffatomen auf, wodurch sie sich auch von den (Tetra-)Fluoroboraten (BF_4) abgrenzen. Durch die Fluoratome erweitert sich die strukturelle Vielfalt der Oxoborateinheiten BO_3 und BO_4 um BO_3F - und BO_2F_2 -Einheiten, welche bei den bisher strukturell aufgeklärten anorganischen Fluorooxoboraten beobachtet wurden. Außerdem sind BOF_3 - sowie BO_2F - und BOF_2 -Einheiten denkbar, wobei letztere in NaBOF_2 , KBOF_2 , $\text{Sr}(\text{BOF}_2)_2$ und $\text{Ba}(\text{BOF}_2)_2$ vorkommen sollen [151]. Für diese Verbindungen liegt bislang jedoch keine Strukturanalyse vor.

Zunächst waren die Lithiumfluorooxoborate und deren Ionenleitfähigkeiten im Fokus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. M. Jansen [152–154], jedoch wurden auch deren optische Eigenschaften untersucht [155, 156]. Seit kurzem sind die Fluorooxoborate insbesondere wegen ihrer nichtlinear-optischen Eigenschaften im Fokus der Forschung [157], was zu einem starken Anstieg der Anzahl an Publikationen und Zitationen führte (Abb. 8.1). Auch ein Minireview dazu wurde bereits veröffentlicht [8].

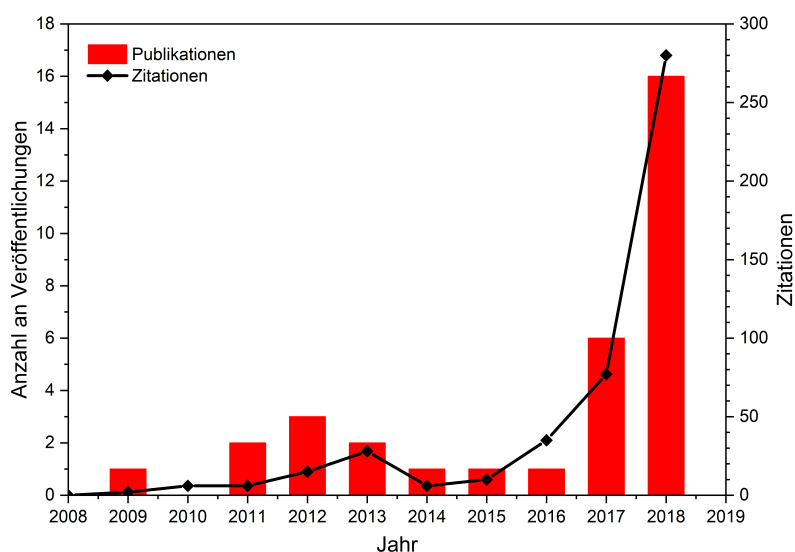


Abbildung 8.1: Entwicklung der Publikationen und Zitationen zum Thema Fluorooxoborate (Quelle: Web of Science; Stand: August 2018).

Durch die Verknüpfung von nichtzentrosymmetrischen Baueinheiten zu anionischen Oligomeren, Ketten, Schichten und Netzwerken tendieren Fluorooxoborate dazu, in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen zu kristallisieren. In Verbindung mit einer großen optischen Anisotropie durch die BO_3F - und BO_2F_2 -Anionen zeigen Fluorooxoborate dadurch sehr häufig nichtlinear-optische Eigenschaften wie Doppelbrechung oder Frequenzverdoppelung (SHG). Da sie zudem meist Bandlücken von über 5 eV, häufig auch über 6 eV aufweisen, eignen sie sich insbesondere für optische Anwendungen im tiefen UV-Bereich (*deep-UV*, DUV, < 200 nm). Somit besitzen Fluorooxoborate

ein großes Potential, die bislang einzige in diesem Bereich einsetzbare Verbindung, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF), zu ersetzen. Bei deren Herstellung muss einerseits das krebserregende BeO eingesetzt werden, andererseits lassen sich nur schwer Einkristalle mit ausreichender Ausdehnung in kristallografischer c -Richtung erhalten. Diese sind aufgrund der Schichtstruktur außerdem relativ fragil.

Eine Übersicht über die bislang bekannten Fluorooxoborate gibt Tabelle 8.1 wieder.

Tabelle 8.1: Übersicht über die bislang bekannten Fluorooxoborate (Stand: Oktober 2018); die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind hervorgehoben

Verbindung	Raumgruppe	Struktur	SHG-aktiv	Jahr	Zitation
$\text{Ba}[\text{BOF}_3]$	$P2_1/c$	Schichten	nein	2018	[158]
$\text{Bi}[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]$	$P3_2$	Schichten	ja	2005	[159, 160]
$\text{Li}_2[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]$	$P2_12_12_1$	Schichten	ja (berechn.)	2012	[154]
$\text{Pb}[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}]$	$Pbca$	Netzwerk	ja (berechn.)	2018	[161]
$\text{Li}_2\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1}[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}_2]$	$Pbcn$	Netzwerk	k.A.	2018	[162]
$\text{Li}[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}]$	$Pna2_1$	Schichten	ja	2009	[152]
$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	$P31m$	Schichten	ja	2018	[163, 164]
$\text{Pb}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	$P31m$	Schichten	ja	2018	[164]
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]$	$C2/c$	isol. Einh.	nein	2012	[165]
$\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]$	$P2_1/n$	isol. Einh.	nein	2014	[166]
$\text{NH}_4[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$Pna2_1$	Schichten	ja	2017	[167]
$\text{Cs}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$Pna2_1$	Schichten	ja	2017	[168]
$\text{Na}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$C2$	Schichten	ja	2018	[169]
$\text{Rb}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$Pna2_1$	Schichten	ja	2018	[170]
$\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{0.5}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$P321$	Schichten	ja	2018	[170]
$\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	$P\bar{6}2c$	Schichten	ja	2018	[170]
$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$	$P2_1/n$	Schichten	nein	2018	[171]
$\text{Ca}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$	$P\bar{1}$	Schichten	nein	2018	[172]
$\text{Sr}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$	$P\bar{1}$	Schichten	nein	2018	[172]
$\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$	$Cmc2_1$	Schichten	ja	2018	[173, 174]
$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$	$Ccm2_1$	Schichten	ja	2018	[174, 175]
$\text{Li}_2[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]$	Cc	Netzwerk	ja (berechn.)	2011	[153]
$\text{Na}_2[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]$	$P2_1/c$	Schichten	nein	2017	[176]
$\text{NaRb}[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]$	$P2_1/n$	Schichten	nein	2018	[177]

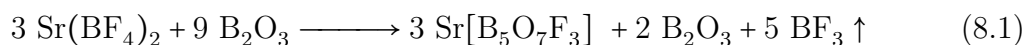
8.1 Sr[B₅O₇F₃]

Während die Erforschung der Fluorooxoborate bisher in Bezug auf deren potentielle Ionenleitfähigkeit sowie deren nichtlinear-optische Eigenschaften erfolgte, sollte in dieser Arbeit erstmals eine Dotierung mit Seltenerdaktivatorionen erfolgen und die Auswirkungen auf die Lumineszenzeigenschaften charakterisiert werden. Dazu wurde der Fokus zuerst auf die Synthese eines Strontiumfluorooxoborates gelegt, da sich Strontiumverbindungen aufgrund der identischen Oxidationsstufe und der nahezu identischen Ionenradien erfahrungsgemäß sehr gut mit Eu²⁺ dotieren lassen.

Von der neuen Verbindung konnte jedoch trotz zahlreicher Versuche nur ein phasenreines polykristallines Pulver erhalten werden, das keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle enthielt. Nach ebenfalls zahlreichen Versuchen konnte die Kristallstruktur aus den Pulverdaten gelöst werden. Kurz darauf wurde meine Strukturlösung, welche ein ungewöhnliches dreibindiges Sauerstoffatom enthält, von *Mutailipu et al.* [175] sowie *Luo et al.* [174] durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Die Dotierung von Sr[B₅O₇F₃] mit Eu²⁺ führt zu Lumineszenz im UV-Bereich.

8.1.1 Synthese

Die Synthese von Sr[B₅O₇F₃] erfolgte in einer Festkörpersynthese im geschlossenen System aus Strontiumtetrafluoroborat und Bortrioxid gemäß Gleichung 8.1.



Die getrockneten Edukte wurden an Luft im Verhältnis 1 Sr(BF₄)₂ : 3 B₂O₃ eingewogen, im Achatmörser miteinander verrieben und in einen Bornitridtiegel gefüllt. Dieser wurde über Nacht ohne Deckel in einen Trockenschrank bei 105 °C gestellt, um die Edukte nochmals zu trocknen. Anschließend wurde das Pulver im Tiegel mit einem Glasstab verdichtet, der Tiegel verschraubt und in einer ausgeheizten Silicaglasampulle unter Argon abgeschmolzen. Die Probe wurde mit 50 °C·h⁻¹ auf 500 °C erhitzt, für 500 h auf dieser Temperatur gehalten und schließlich mit 5 °C·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein gräuliches, luft- und feuchtigkeitsunempfindliches Pulver erhalten. Europiumdotiertes Sr[B₅O₇F₃]:Eu²⁺ (Dotierung: 1 %) wurde durch partielle Substitution von Sr(BF₄)₂ durch EuF₃ bei der Synthese erhalten.

8.1.2 Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten

Da sich keine für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle in der Probe fanden, wurde die Kristallstruktur von Sr[B₅O₇F₃] aus Röntgenpulverdaten gelöst. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm EXPO2014 [178] mittels Direkter Methoden, zur weiteren Strukturverfeinerung wurde das Programmpaket FullProf mit der grafischen Oberfläche WINPlotR [179] genutzt. Im Zuge der Strukturoptimierung unter Verwendung einer Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt-Profilfunktion wurden auch die Atompositionen ohne Restriktionen frei verfeinert. Um der Struktur einen Fixpunkt in *z*-Richtung zu geben, wurde die *z*-Position des Strontiumatoms nach einigen Verfeinerungszyklen fixiert. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abb. 8.2 dargestellt.

Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 8.3 und 8.4 aufgelistet. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden nicht verfeinert. Das der Strukturlösung zugrundeliegende Pulverdiffraktogramm wurde bei Raumtemperatur am Bruker D8 Advance Kapillardiffraktometer im Bereich $5.000^\circ \leq 2\theta \leq 119.966^\circ$ (Schrittweite 0.02°) mit einer Belichtungszeit von 36 s pro Schritt aufgenommen. Das Pulverdiffraktogramm zeigt einen einzelnen Fremdphasenreflex von SrF_2 . Aufgrund dessen geringer Intensität wurde die Nebenphase nicht mit in die Verfeinerung aufgenommen.

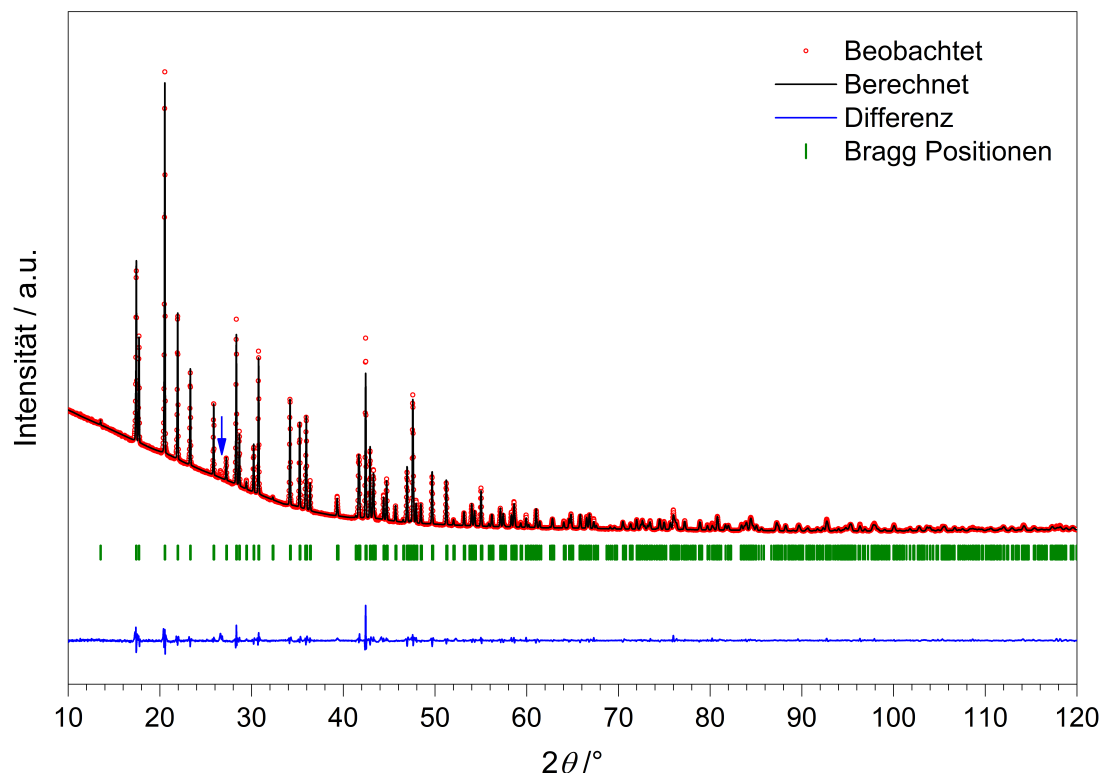


Abbildung 8.2: Gemessenes (rote Kreise) und berechnetes (schwarze Linie) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ sowie der Differenzplot (blaue Linie); die grünen vertikalen Linien entsprechen den möglichen Bragg-Reflexlagen von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; der einzige Beitrag einer Nebenphase (SrF_2) ist mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet.

Tabelle 8.2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	310.67
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Ccm2_1$ (Nr. 36)
a / \AA	8.64777(3)
b / \AA	10.01037(4)
c / \AA	8.10110(3)
Zellvolumen / \AA^3	701.291(5)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.942
Diffraktometer	Bruker D8 Advance
Strahlung λ / \AA	$\text{Cu-}K_{\alpha 1,2}$ 1.54056 / 1.54439
Temperatur / K	298(2)
Messbereich / $^\circ$	$5.000 \leq 2\theta \leq 119.966$
gemessene Reflexintensitäten	630
verfeinerte Parameter Restraints	69 0
R_{P}	0.020
R_{wP}	0.033
R_{F}	0.061
R_{Bragg}	0.051
χ^2	0.100

Tabelle 8.3: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / \AA^2 in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sr1	$4a$	0.25811(17)	0	0.29644	0.00887
B1	$8b$	0.8525(11)	0.8661(10)	0.2103(12)	0.01267
B2	$4a$	0.6740(16)	0	0.4048(17)	0.01267
B3	$8b$	0.7372(16)	0.7669(10)	0.4684(10)	0.01267
O12	$4a$	0.8058(6)	0	0.2990(20)	0.01267
O13	$8b$	0.8089(4)	0.7569(4)	0.3196(9)	0.01267
O23	$8b$	0.6760(8)	0.8826(6)	0.5223(7)	0.01267
O31	$8b$	0.7130(7)	0.6460(6)	0.5551(7)	0.01267
F1	$8b$	0.0160(4)	0.8678(4)	0.2037(5)	0.01267
F2	$4a$	0.5341(6)	0	0.3200(9)	0.01267

Tabelle 8.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / Å	\varnothing / Å
Sr–O	} 6(O)+3(F)	2.584(6)–2.616(4)	2.59(2)
Sr–F		2.394(5)–2.588(4)	2.52(9)
B_Δ –O	3	1.346(12)–1.415(11)	1.37(3)
B_\square –O	} 3(O)+1(F)	1.384(11)–1.574(12)	1.48(6)
B_\square –F		1.391(15)–1.415(10)	1.40(1)
O12–B1	} 3	1.426(17)	} 1.48(7)
O12–B2		1.574(12)	
Atome		Winkel / °	\varnothing / °
O– B_Δ –O		116.4(9)–122.0(9)	119.8(2.5)
O– B_\square –O		102.0(8)–112.6(1.1)	109.6(3.9)
O– B_\square –F		105.3(8)–113.5(1.1)	109.2(2.8)
B–O12–B		116.8(11)–118.7(13)	118.1(9)

B_Δ : trigonal-planar umgebene Boratome;

B_\square : tetraedrisch umgebene Boratome

8.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Ccm2_1$. Der neuartige $[\text{B}_5\text{O}_9\text{F}_3]^{6-}$ FBB besteht aus zwei trigonal-planaren BO_3 -Einheiten und drei BO_3F -Tetraedern, wobei je zwei Tetraeder und eine BO_3 -Gruppe zu einem sechsgliedrigen Ring kondensieren. Zwei dieser Ringe sind wiederum durch eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft (Abb. 8.3) und bilden so den FBB. Dieser wird nach der Notation von *Burns et al.* [180] mit dem Deskriptor $2\Delta 3\square:[\Phi]<\Delta 2\square>|<\Delta 2\square>|$ beschrieben.

Die einzelnen FBBs bilden, über gemeinsame Sauerstoffatome verbrückt, Schichten in der (100)-Ebene. Dabei formen je vier FBBs einen 18-gliedrigen Ring, in dessen Mitte das Sr^{2+} -Kation situiert ist (Abb. 8.4). Die Fluoratome zeigen zu beiden Seiten aus den gewellten Boratschichten heraus (Abb. 8.5).

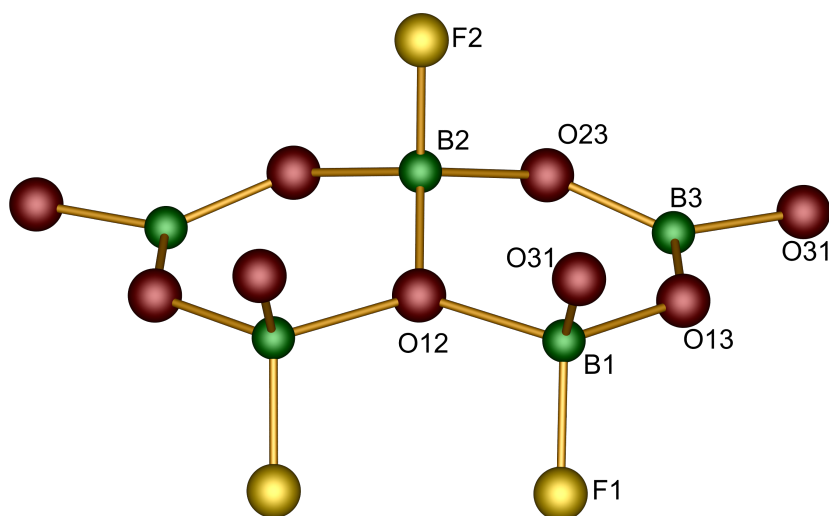


Abbildung 8.3: FBB von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

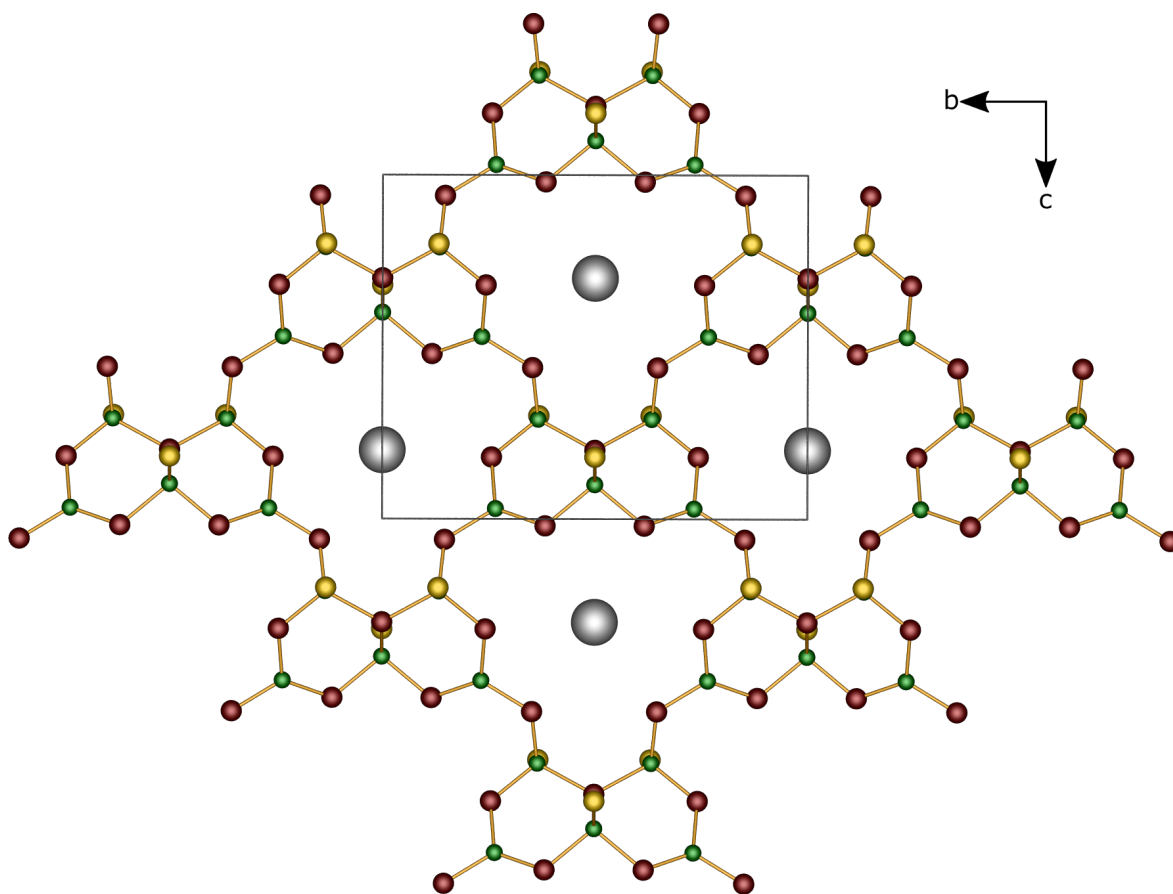


Abbildung 8.4: Ausschnitt aus der Boratschicht in der Struktur von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ in Blickrichtung $[100]$; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

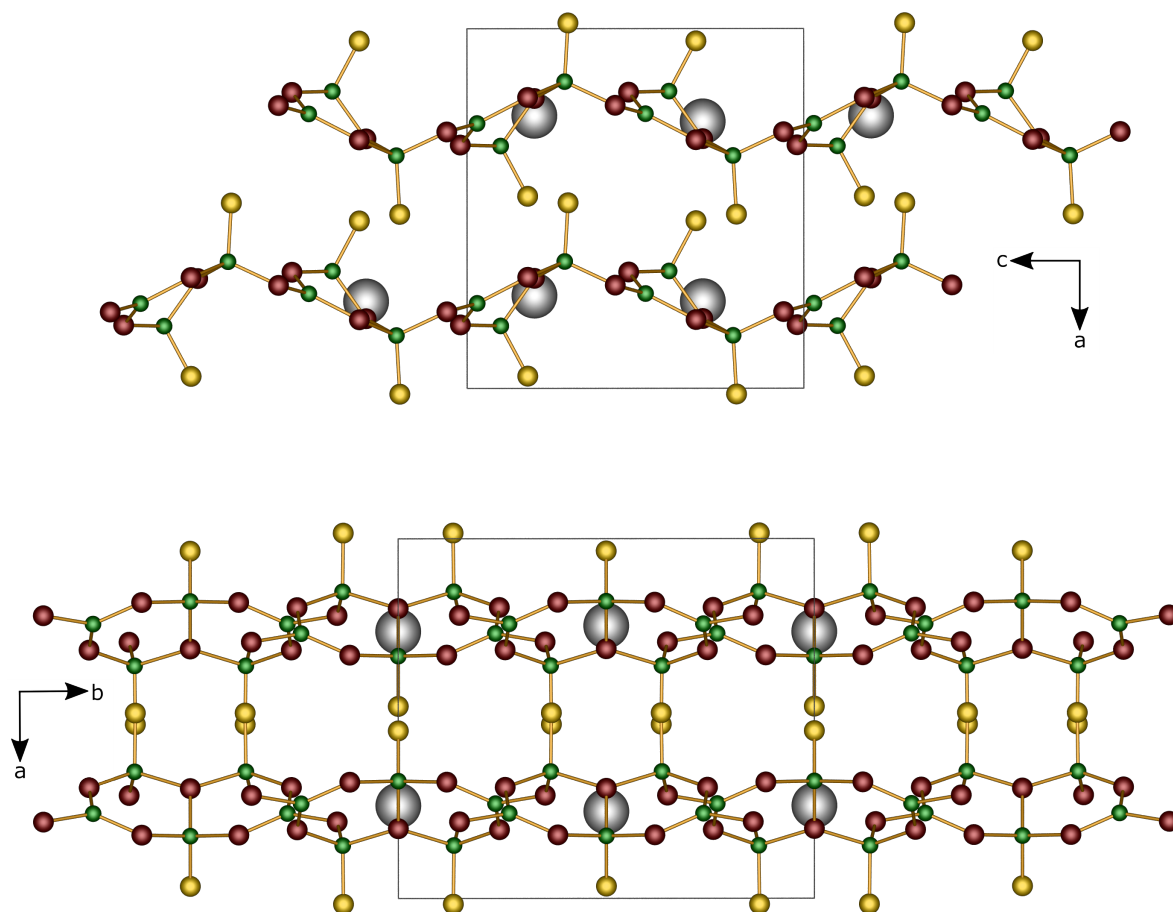


Abbildung 8.5: Kristallstruktur von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ in Blickrichtung $[010]$ (oben) und $[001]$ (unten); Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Die Atome O12, B2 und F2 und somit die gemeinsame Kante liegen in einer Spiegelebene. Die Boratebene des FBBs ist minimal gebogen und das B2 Atom lenkt deutlich aus der „Ebene“ der anderen Bor- und Sauerstoffatome aus (Abb. 8.6). Besondere Beachtung verdient das dreibindige Sauerstoffatom O12, welches die drei BO_3F -Tetraeder des FBBs miteinander verbindet. Dessen Bindungsabstände zu den Boratomen B1 und B2 betragen $1.574(17)$ Å bzw. $1.426(17)$ Å. Insbesondere B1–O12 ist länger als übliche $\text{B}_{\square}\text{--O}$ -Bindungen. In der $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ -Strukturlösung aus Einkristalldaten von *Mutailipu et al.* [175] sind alle B–O-Bindungen um das dreibindige Sauerstoffatom mit $1.53(1)$ Å in etwa gleich lang, liegen damit jedoch auch signifikant über der entsprechenden Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* von 1.46 Å [83]. In der Literatur gibt es bereits mehrere Beispiele [181] für dreibindige Sauerstoffatome in Boraten [182, 183] und Aluminosilicaten [184–187]. Die mittleren B–O-Abstände von 1.37 Å (B_{Δ}) bzw. 1.48 Å (B_{\square}) entsprechen der Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83]. Der Bereich in dem sich die einzelnen Bindungslängen bewegen ist jedoch mit $1.35\text{--}1.42$ Å (B_{Δ}) bzw. $1.38\text{--}1.57$ Å (B_{\square}) etwas größer als bei ähnlichen Verbindungen. Die B–F-Bindungen in den BO_3F -Tetraedern sind mit $1.39\text{--}1.42$ Å minimal kürzer als in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ (Abschnitt 8.2.3). Der auch beim Bariumfluorooxoborat beobachtete Effekt, dass im Mittel die O– B_{\square} –O-Winkel größer und die O– B_{\square} –F-Winkel kleiner als der Tetraederwinkel sind, ist in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ zwar vorhanden, aber mit Mittelwerten von 109.6° (O– B_{\square} –O) und 109.2° (O– B_{\square} –F) deutlich schwächer ausgeprägt. Dabei schwanken die Werte mit $102\text{--}113^\circ$ (O– B_{\square} –O) bzw. $105\text{--}114^\circ$ (O– B_{\square} –F) im üblichen Bereich. Die Abweichung der BO_3F -Einheiten von der Tetraedersymmetrie beträgt 0.68%

(B1) bzw. 0.27% (B2). Der relativ große Wert von B1 ist vor allem auf die stärkere Schwankung der B1–O/F-Abstände von 1.38–1.57 Å im Verhältnis zu den B2–O/F-Abständen (1.39–1.51 Å) zurückzuführen. Während die O–B_Δ–O-Winkel um B3 mit 116–122° ($\varnothing = 119.8^\circ$) nur schwach um den idealen Winkel von 120° schwanken, sind mit 117–119° alle B–O12–B-Winkel kleiner als 120°. Auch der Mittelwert von 118.1° weicht deutlich davon ab, was die deutliche Auslenkung von O12 aus der Ebene der drei Boratome verdeutlicht (Abb. 8.6).

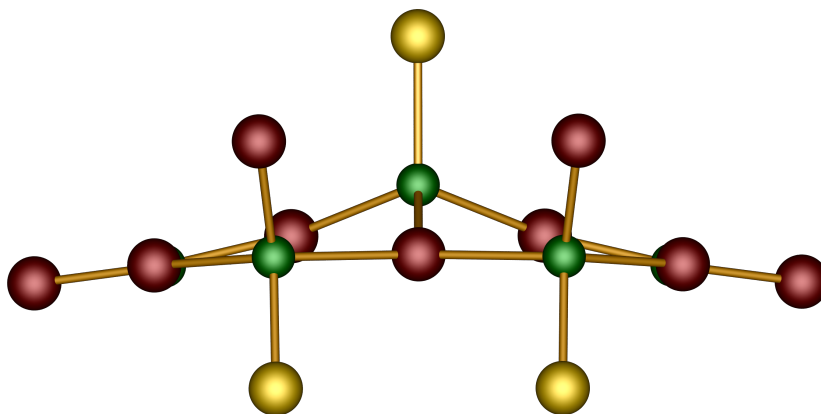


Abbildung 8.6: FBB von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Blick parallel zur „Ebene“; Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Das Sr^{2+} -Kation wird insgesamt neunfach von sechs Sauerstoff- und drei Fluoratomen koordiniert (Abb. 8.7). Dabei gehören alle Sauerstoffatome zu der Boratschicht in der das Strontiumatom liegt und die Fluoratome zu den darüber und darunter befindlichen Schichten. Der Koordinationspolyeder lässt sich als stark verzerrte Dreieckskuppel (Johnson-Körper J_3) beschreiben. Die Sr–O-Abstände liegen mit 2.58–2.62 Å relativ eng zusammen, während der Sr1–F1-Abstand von 2.39 Å deutlich kürzer ist als der Sr1–F2-Abstand von 2.56 Å. Die Mittelwerte von 2.59 Å (Sr–O) bzw. 2.52 Å (Sr–F) sind somit geringfügig kleiner als die Summen der Ionenradien nach *Shannon* von 2.67 Å bzw. 2.60 Å [83]. Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ liefert Tabelle 8.4.

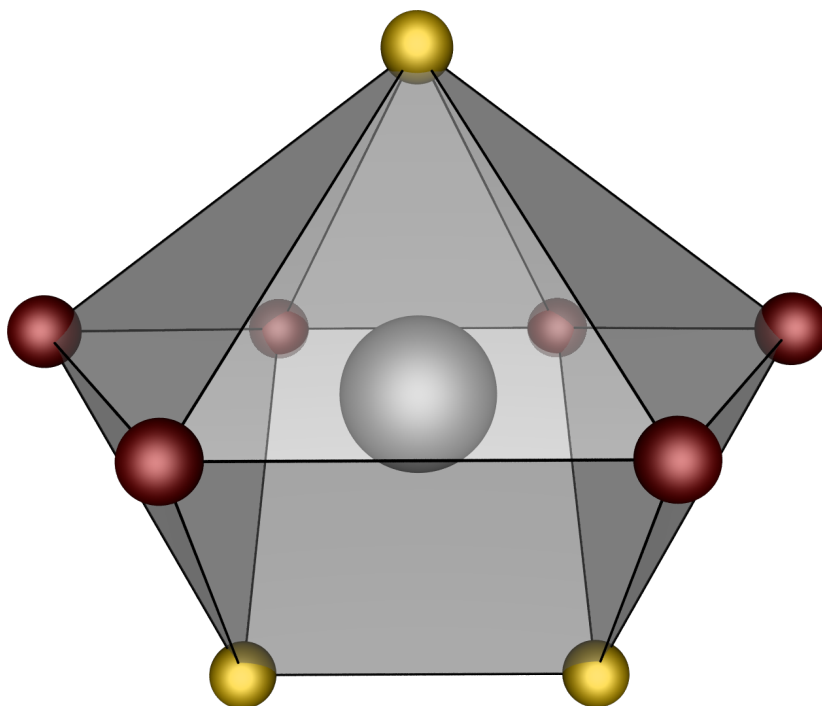


Abbildung 8.7: Koordinationsumgebung von Strontium in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Zentralprojektion; Strontium grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

8.1.4 Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ wurde im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und ist in Abb. 8.8 abgebildet. Der Ausschnitt zeigt den vollen Messbereich mit schwachen Banden von Hydroxylgruppen oberhalb von 3000 cm^{-1} . Diese sind zu schwach, um von der Verbindung herzurühren. Vielmehr sind sie adsorbierter Luftfeuchte zuzuordnen, da die Probe vor der Aufnahme des IR-Spektrums einige Zeit an Luft gelagert worden war. Die Zuordnung der Banden erfolgt anhand der Daten von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ (Abschnitt 8.2.6). Erwartungsgemäß überträgt sich die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen in Bezug auf ihre strukturellen Baueinheiten (trigonale BO_3 -Gruppen und BO_3F -Tetraeder) auch auf die IR-Spektren. Abgesehen von einer leichten Verschiebung der Banden besteht der wesentliche Unterschied in den Spektren im Auftreten einer zusätzlichen Schwingung bei 1220 cm^{-1} im IR-Spektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$. Diese Bande tritt auch in den Daten von *Mutailipu et al.* [175] auf, wird jedoch von den Autoren nicht näher charakterisiert. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine $\nu(\text{OB}_3)$ -Schwingung unter Beteiligung des dreibindigen Sauerstoffatoms O12 [188], da ein solches in der Struktur von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ nicht auftritt. Dies wäre z.B. mittels DFT-Vibrationsfrequenzberechnungen zu verifizieren. Eine Übersicht über die im Bereich $1500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden sowie deren Zuordnung zu den Molekülschwingungen zeigt Tabelle 8.5.

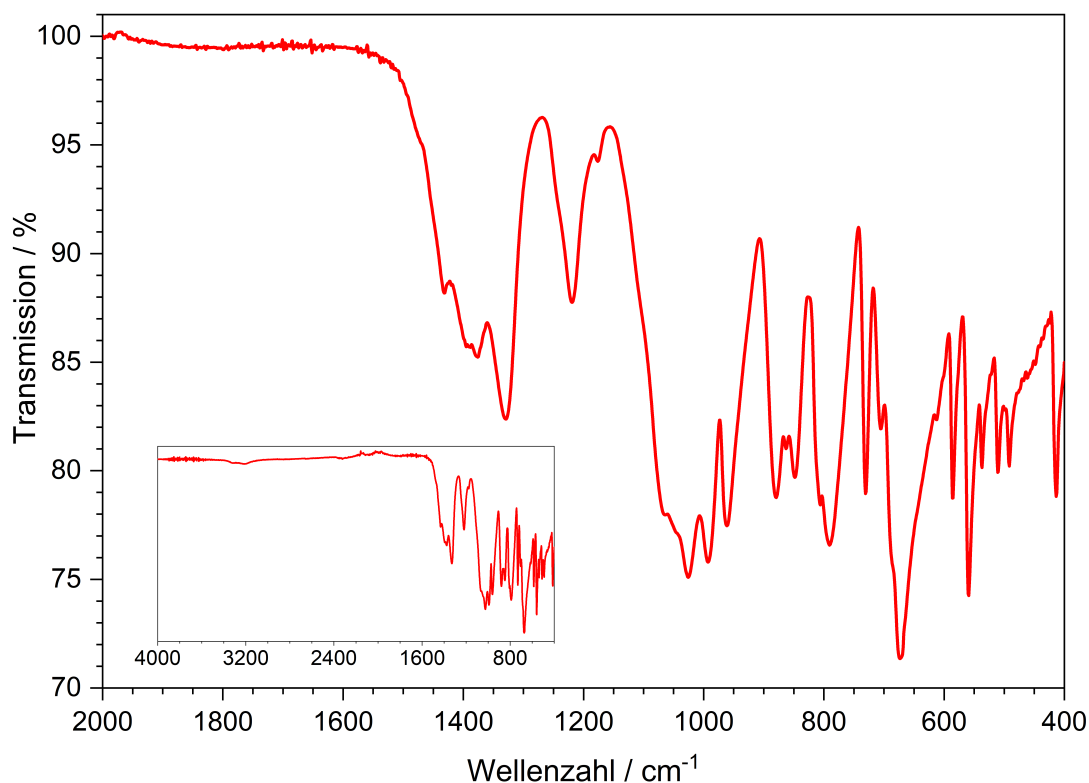


Abbildung 8.8: Beobachtetes IR-Spektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; das kleine Diagramm zeigt den Bereich bis 4000 cm^{-1} .

Tabelle 8.5: Beobachtete IR-Banden von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ sowie deren Zuordnung anhand der Daten von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$

IR / cm^{-1}	Zuordnung
1500–1275	$\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$
1220	$\nu(\text{OB}_3)$
1063	} $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ in BO_3F
1027	
992	$\nu(\text{B-F})$ in BO_3F
960	$\nu_{\text{s}}(\text{BO}_3)$
880	$\delta(\text{BO}_3\text{F}); \nu_{\text{s}}(\text{B-O}), \nu(\text{B-F})$ in BO_3F
848	$\nu_{\text{s}}(\text{B-O}), \nu(\text{B-F})$ in BO_3F

8.1.5 Thermische Analyse

Auch in der TGA-Kurve von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ (Abb. 8.9) ist das oberflächlich adsorbierte Wasser mit einem Massenverlust 2.8 % von oberhalb von 100 °C deutlich zu erkennen. $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ ist dann bis ca. 550 °C stabil, bevor es bis 920 °C in mehreren Stufen zerfällt und dabei einen Massenverlust von 20.9 % erfährt. Dies entspricht dem Abgang von BF_3 entsprechend Gleichung 8.2 mit einem theoretischen Massenverlust von 21.8 %. Das entstehende SrB_4O_7 konnte nach der TGA-Messung mittels Röntgenpulverdiffraktion nachgewiesen werden. Die TGA-Kurve wurde an der TA Instruments Q500 TGA unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgenommen.

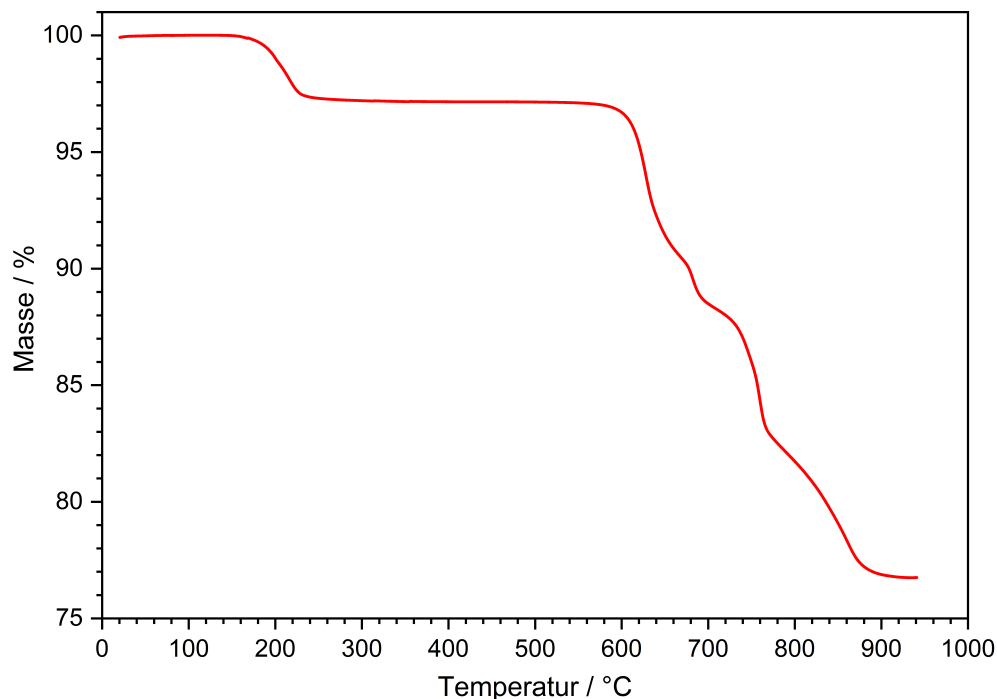
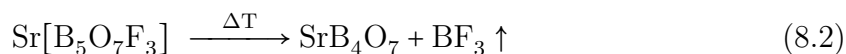
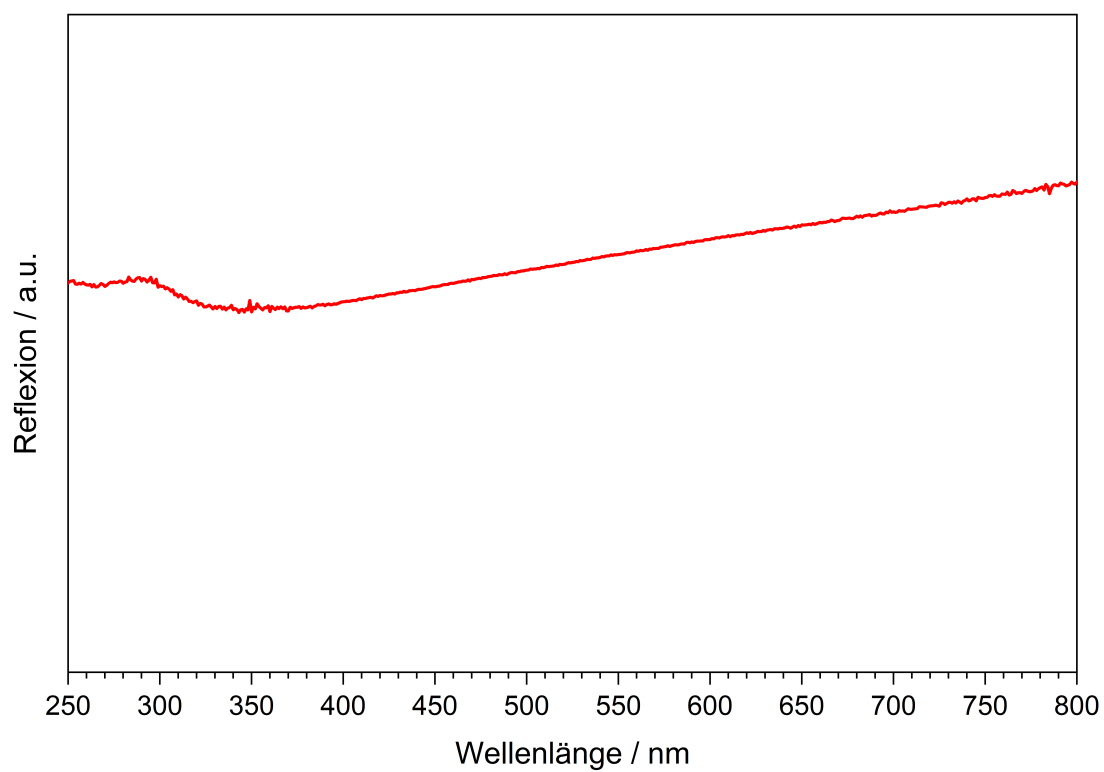
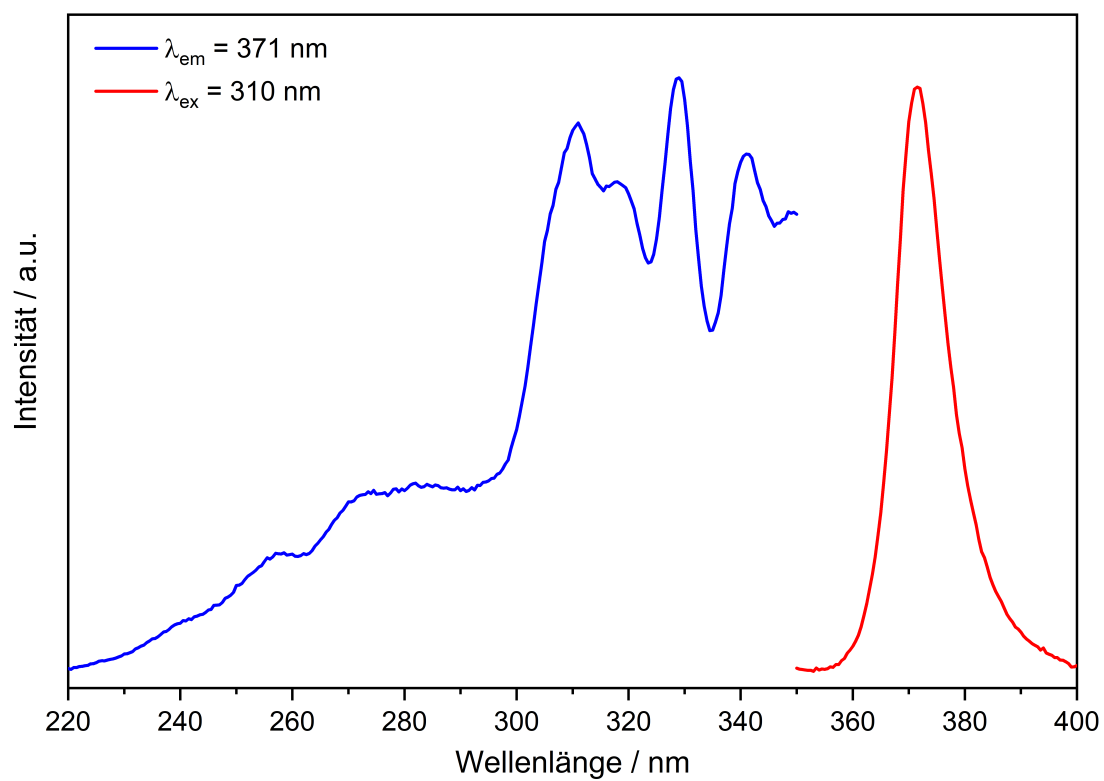


Abbildung 8.9: Massenverlust von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ in der TGA im Bereich 20–950 °C.

8.1.6 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ (Abb. 8.10) zeigt im Bereich 250–800 nm keine signifikante Absorption. Dies stimmt mit den Beobachtungen von *Mutailipu et al.* [175] sowie *Luo et al.* [174] überein. Dementsprechend muss die Bandlücke von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ deutlich über 5 eV betragen. Nach *Luo et al.* weist $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ in etwa die doppelte SHG-Intensität von $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) auf.

Bei der Synthese mit 1 mol% EuF_3 dotiertes $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ zeigt Lumineszenz im UV-Bereich (Abb. 8.11). Bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm zeigt das Emissionsspektrum (rot) eine für Eu^{2+} typische $5d-4f$ -Emission, deren Maximum bei 371 nm liegt. Die Halbwertsbreite der Emission beträgt 21 nm. Das Anregungsspektrum (blau) zeigt mehrere $4f-5d$ -Übergänge, wobei eine effiziente Anregung vor allem im Bereich 300–350 nm erzielt werden kann.

Abbildung 8.10: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$.Abbildung 8.11: Anregungs- (blau) und Emissionsspektrum (rot) von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$.

8.2 Ba[B₄O₆F₂]

Auch Bariumverbindungen lassen sich häufig mit Europium dotieren. Dabei führt der im Verhältnis zu Strontium leicht vergrößerte Ionenradius von Barium üblicherweise zu größeren Koordinationsumgebungen und bei Dotierung mit Eu²⁺ zu größeren Abständen zwischen dem Aktivatorion und den angrenzenden Anionen. Dies sollte auch die Lumineszenzeigenschaften beeinflussen.

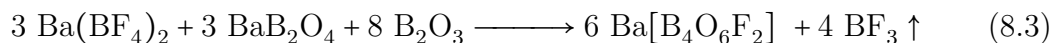
Die Existenz einer Verbindung mit der Summenformel Ba[B₄O₆F₂] wurde 2017 von *Liang et al.* [189] prognostiziert. Die Autoren entwarfen mittels „*rational design*“ ausgehend von bekannten Verbindungen mögliche neue Materialien und bestimmten deren Eigenschaften mit rechnerischen Methoden. Ausgehend von RE(B₄O₆(OH)₂)Cl (RE = Pr, Nd [190], La, Ce, Pu [191–193]) erhielten sie eine Kristallstruktur mit der Summenformel Ba[B₄O₆F₂] in der Raumgruppe *Cc* und erwarteten eine starke Nichtlinearität der optischen Eigenschaften.

Der Vergleich mit der realen Kristallstruktur von Ba[B₄O₆F₂], welches in dieser Arbeit als erstes Erdalkalifluorooxoborat synthetisiert und charakterisiert werden konnte, zeigt tatsächlich eine strukturelle Ähnlichkeit zu RE(B₄O₆(OH)₂)Cl. Im Gegensatz zur Vorhersage kristallisiert Ba[B₄O₆F₂] jedoch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2₁/n* und zeigt somit keine nichtlinear-optischen Eigenschaften. Die Verbindung konnte jedoch mit Eu²⁺ dotiert werden und zeigt außergewöhnliche Lumineszenzeigenschaften.

Die Ergebnisse wurden in *Chemistry - A European Journal* [171] veröffentlicht.

8.2.1 Synthese

Ba[B₄O₆F₂] wurde aus Ba(BF₄)₂, β-BaB₂O₄ und B₂O₃ gemäß Gleichung 8.3 dargestellt.



Die Edukte wurden in der Glovebox im Verhältnis 3 : 3 : 8 eingewogen, im Achatmörser verrieben und mit der Schraubpresse zu einem Pellet verpresst. Dieses wurde in einen offenen Silbertiegel überführt und anschließend in einem Silicaglasrohr über Nacht bei 150 °C im dynamischen Vakuum nochmals getrocknet. Die bei einem Druck von 3.4×10^{-2} mbar verschlossene Ampulle wurde im elektrischen Ofen mit 50 °C·h⁻¹ auf 550 °C erhitzt, für 50 h auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Pulver ist leicht gräulich und enthält noch geringe Mengen der Edukte β-BaB₂O₄ und B₂O₃, welches nach einiger Zeit an Luft im Pulverdiffraktogramm (Abb. 8.12) in Form von Borsäure sichtbar wird. Die Rietveld-Verfeinerung (Tabelle 8.6) ergibt einen Gewichtsanteil von Ba[B₄O₆F₂] von 95.5(8) %.

Zur Darstellung einer Eu²⁺-dotierten Probe wurden je 5 mol% der Edukte Ba(BF₄)₂ und β-BaB₂O₄ durch EuF₃ substituiert und zum Ausgleich der B₂O₃-Anteil um 1/8 erhöht. Die Synthese verlief weitgehend identisch zur undotierten Verbindung. Nur das Ofenprogramm wurde mit einer Heizrate von 25 °C·h⁻¹ und einer Maximaltemperatur von 500 °C leicht verändert.

Tabelle 8.6: Details der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Temperatur / K	298(2)
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	314.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a / Å	6.64031(22)
b / Å	7.69451(23)
c / Å	11.34051(38)
β / °	91.1971(21)
Zellvolumen / Å ³	579.305(32)
Z	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.609
Strahlung λ / Å	Cu- $K_{\alpha 1,2}$ 1.54056, 1.54439
Diffraktometer	Seifert XRD T/T 3003
Messbereich / °	$5.0 \leq \theta \leq 50.00$
gemessene Reflexintensitäten	1236
verfeinerte Parameter Restraints	19 0
R_{P}	0.0230
R_{wP}	0.0351
R_{F}	0.111
R_{Bragg}	0.116
χ^2	0.0068
Gewichtsanteil $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ / %	95.53(80)
Gewichtsanteil H_3BO_3 / %	3.92(51)
Gewichtsanteil BaB_2O_4 / %	0.55(11)

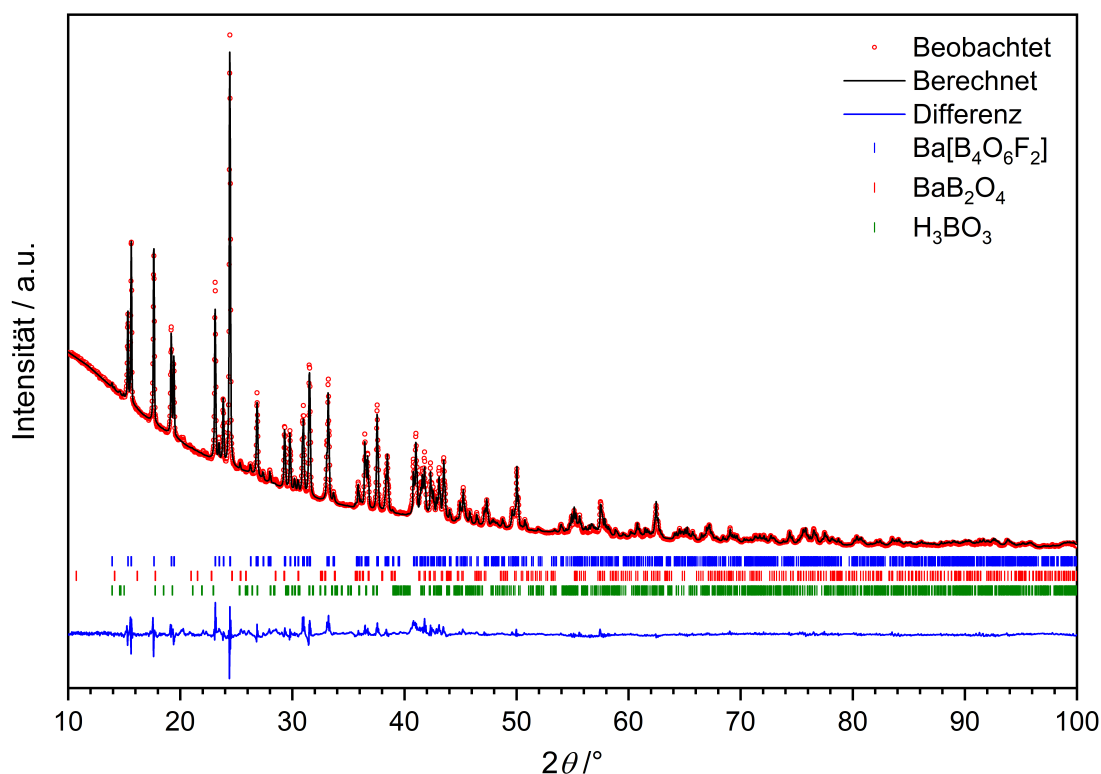


Abbildung 8.12: Gemessenes (rote Kreise) und berechnetes (schwarze Linie) Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ sowie der Differenzplot (blaue Linie); die vertikalen Linien entsprechen den möglichen Reflexlagen von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ (blau), BaB_2O_4 (rot) und H_3BO_3 (grün).

8.2.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein farbloser, plättchenförmiger Einkristall der Größe $0.060 \times 0.040 \times 0.015 \text{ mm}^3$ isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. Am Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurde er mit einer Kühlrate von $25^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf -143°C gekühlt und bei dieser Temperatur ein Datensatz aufgenommen. Insgesamt wurden 13198 Reflexintensitäten vermessen. Von den 1687 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.027$) wurden 1529 beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.018$ und $wR_2 = 0.034$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 8.8 bis 8.10 aufgelistet.

Tabelle 8.7: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Ba[B₄O₆F₂]; Standardabweichungen in Klammern

Formel	Ba[B ₄ O ₆ F ₂]
Molmasse / g·mol ⁻¹	314.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	6.6384(2)
<i>b</i> / Å	7.6733(3)
<i>c</i> / Å	11.3385(4)
β / °	91.281(2)
Zellvolumen / Å ³	577.42(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{X-ray}}$ / g·cm ⁻³	3.619
Kristallgröße / mm ³	0.060 × 0.040 × 0.015
Kristallform	Plättchen
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	6.910
F(000)	568
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / Å	Mo- <i>K</i> _α 0.71073
Temperatur / K	130(2)
Indexbereich <i>h</i> <i>k</i> <i>l</i>	±9 ±10 ±15
Messbereich / °	3.21 ≤ θ ≤ 30.00
gemessene Reflexintensitäten	13198
symmetrieunabhängige Reflexe	1687
davon beobachtete Reflexe (<i>I</i> > 2σ)	1529
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.6422 / 0.7494
<i>R</i> _{int}	0.027
verfeinerte Parameter Restraints	118 0
<i>R</i> _σ	0.015
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.018
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.034
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0213P)^2 + 0P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	1.069
Restelektronendichte min./max. / e ⁻ ·Å ⁻³	-0.39 / 0.98

Tabelle 8.8: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Ba1	4e	0.536551(16)	0.863104(14)	0.225115(10)	0.00563(4)
B1	4e	1.0379(3)	0.8181(3)	0.2776(2)	0.0070(4)
B2	4e	0.8234(3)	0.7139(3)	0.4463(2)	0.0060(4)
B3	4e	0.4759(3)	1.2152(3)	0.4358(2)	0.0060(4)
B4	4e	0.6704(3)	0.6800(3)	-0.0211(2)	0.0062(4)
O1	4e	0.4791(2)	0.70126(19)	0.01888(12)	0.0066(3)
O2	4e	0.8190(2)	0.68211(18)	0.06656(12)	0.0065(3)
O3	4e	0.8771(2)	0.71157(18)	0.32276(13)	0.0067(3)
O4	4e	0.6245(2)	0.79244(18)	0.46080(12)	0.0062(3)
O5	4e	0.1226(2)	0.74597(19)	0.16947(13)	0.0076(3)
O6	4e	0.2075(2)	0.83607(18)	0.36212(13)	0.0065(3)
F1	4e	0.69302(17)	1.03593(15)	0.01469(11)	0.0090(2)
F2	4e	0.54279(17)	0.48812(16)	0.25012(11)	0.0100(2)

Tabelle 8.9: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.00444(6)	0.00763(6)	0.00480(6)	0.00024(4)	-0.00012(4)	0.00009(4)
B1	0.0049(9)	0.0112(10)	0.0049(10)	-0.0008(8)	-0.0001(7)	-0.0009(8)
B2	0.0045(9)	0.0072(10)	0.0063(10)	0.0010(7)	-0.0002(7)	-0.0001(7)
B3	0.0043(9)	0.0067(10)	0.0069(10)	-0.0007(7)	-0.0003(7)	-0.0007(7)
B4	0.0043(9)	0.0063(9)	0.0079(10)	0.0005(7)	-0.0001(8)	-0.0004(7)
O1	0.0035(6)	0.0107(6)	0.0057(7)	0.0011(5)	0.0003(5)	0.0005(5)
O2	0.0042(6)	0.0105(6)	0.0049(7)	0.0001(5)	-0.0002(5)	-0.0010(5)
O3	0.0053(6)	0.0102(7)	0.0045(6)	-0.0006(5)	-0.0001(5)	-0.0014(5)
O4	0.0042(6)	0.0090(6)	0.0053(7)	0.0001(5)	-0.0001(5)	0.0007(5)
O5	0.0041(6)	0.0130(6)	0.0056(7)	-0.0016(5)	0.0006(5)	-0.0005(5)
O6	0.0035(6)	0.0108(7)	0.0050(7)	0.0010(5)	-0.0014(5)	-0.0008(5)
F1	0.0072(5)	0.0078(5)	0.0119(6)	-0.0018(4)	0.0005(4)	-0.0002(4)
F2	0.0090(6)	0.0093(6)	0.0117(6)	-0.0002(5)	-0.0013(5)	-0.0021(4)

Tabelle 8.10: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / Å	\varnothing / Å
Ba–O	9(O)+4(F)	2.6676(15)–3.5199(14)	2.94(28)
Ba–F		2.8915(12)–3.1828(12)	2.99(11)
B_Δ –O	3	1.358(3)–1.386(2)	1.37(1)
B_\square –O	3(O)+1(F)	1.447(3)–1.469(3)	1.46(1)
B_\square –F		1.440(2)–1.443(3)	1.442(2)
Atome		Winkel / °	\varnothing / °
O– B_Δ –O		114.37(18)–123.98(17)	120.0(3.1)
O– B_\square –O		106.14(16)–112.53(17)	110.9(2.2)
O– B_\square –F		106.34(15)–109.43(16)	108.0(9)

B_Δ : trigonal-planar umgebene Boratome;

B_\square : tetraedrisch umgebene Boratome

8.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe $P2_1/n$. Der FBB besteht aus je zwei trigonal-planaren BO_3 -Einheiten und BO_3F -Tetraedern, wobei die beiden Tetraeder mit einer BO_3 -Gruppe einen Ring bilden und die zweite BO_3 -Einheit über ein gemeinsames Sauerstoffatom mit einem der Tetraeder verbunden ist (Abb. 8.13). Der FBB lässt sich nach *Burns* und *Hawthorne* [180] mit dem Deskriptor $2\Delta 2\square:\langle\Delta 2\square\rangle\Delta$ beschreiben.

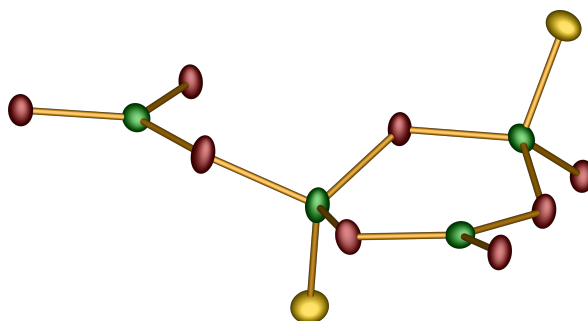


Abbildung 8.13: FBB von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt; Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Die FBBs bilden eine Schicht in der (010)-Ebene (Abb. 8.14). Dabei formen je drei FBBs einen B_9O_9 -Ring in dessen Mitte, jedoch aus der Ebene ausgelenkt, sich die Ba^{2+} -Kationen befinden. Die Boratschichten sind gewellt (Abb. 8.15 und 8.16) und die Fluoratome zeigen zu beiden Seiten aus der Ebene. Die B–O-Abstände liegen mit 1.36–1.39 Å (B_Δ) bzw. 1.45–1.47 Å (B_\square) im üblichen Bereich. Die Mittelwerte von 1.37 Å (B_Δ) bzw. 1.46 Å (B_\square) entsprechen den Summen der Ionenradien nach *Shannon* [83]. Die B–F-Abstände in den BO_3F -Tetraedern sind mit 1.44 Å minimal größer als die Summe der Ionenradien nach *Shannon* von 1.41 Å. Die O–B–O-Winkel um die trigonal-planar koordinierten Boratome schwanken mit 114–124° im üblichen Bereich um den Mittelwert von 120°. Die O–B–O-Winkel in den BO_3F -Tetraedern sind mit

106.1–112.5° ($\varnothing = 110.9^\circ$) im Durchschnitt etwas größer als die O–B–F-Winkel mit 106.3–109.4° ($\varnothing = 108.0^\circ$). Dieser Effekt ist in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ stärker ausgeprägt als in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$. Die Abweichung der BO_3F -Einheiten von der Tetraedersymmetrie beträgt 0.25 % (B1) bzw. 0.35 % (B2). Eine detaillierte Auflistung der interatomaren Abstände und Winkel in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ liefert Tabelle 8.10.

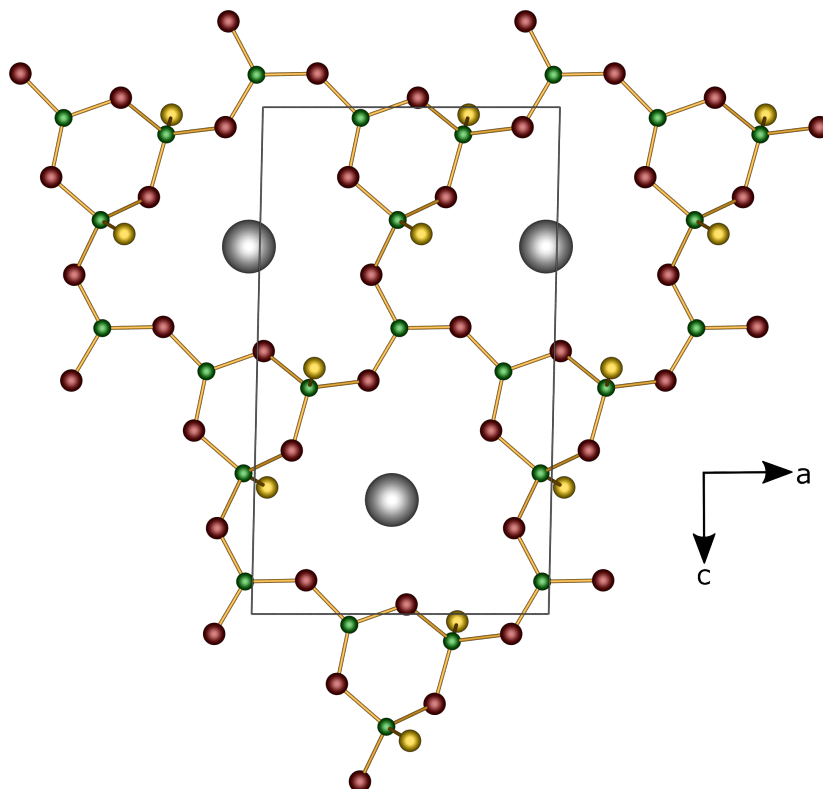


Abbildung 8.14: Ausschnitt aus der Boratschicht in der Struktur von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ in Blickrichtung [010]; Barium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Das Ba^{2+} -Kation wird insgesamt 13-fach von neun Sauerstoff- und vier Fluoratomen aus drei Boratschichten koordiniert (Abb. 8.15). Der Koordinationpolyeder lässt sich als verzerrter, einfach überkappter Ikosaeder beschreiben (Abb. 8.17). Die Ba–O-Abstände variieren stark von 2.67–3.52 Å, die Ba–F-Abstände betragen 2.89–3.18 Å. Die Mittelwerte von 2.94 Å (Ba–O) bzw. 2.99 Å (Ba–F) liegen im Bereich der Summe der Ionenradien nach *Shannon* von 2.97 Å bzw. 2.91 Å [83].

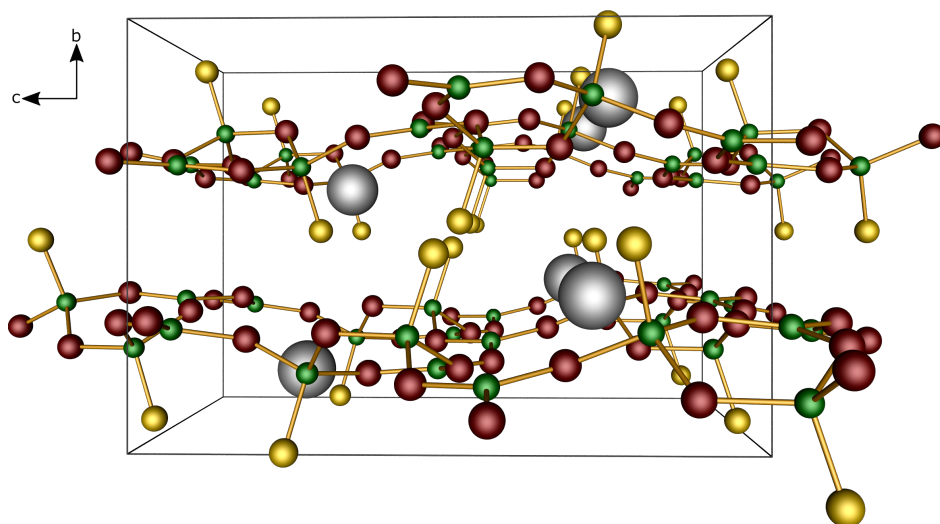


Abbildung 8.15: Kristallstruktur von Ba[B₄O₆F₂] in Blickrichtung [100]; Zentralprojektion; Barium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

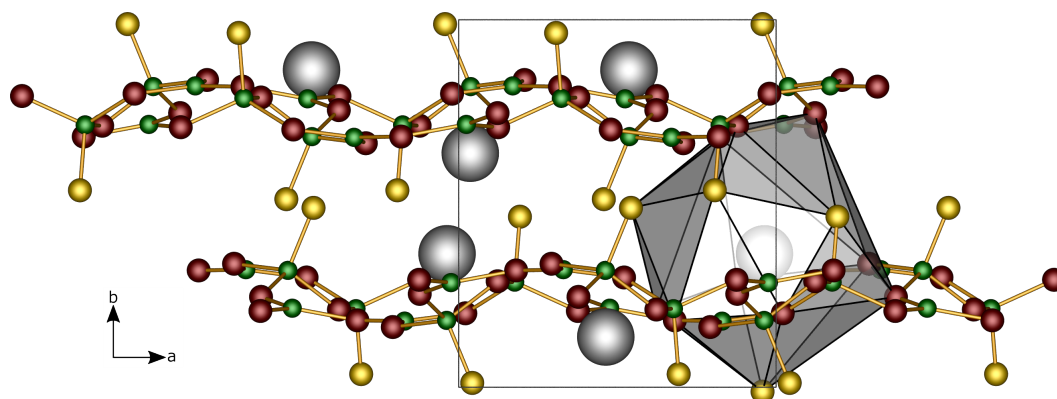


Abbildung 8.16: Blick entlang [001] auf die gewellten Boratschichten in der Kristallstruktur von Ba[B₄O₆F₂]; Barium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

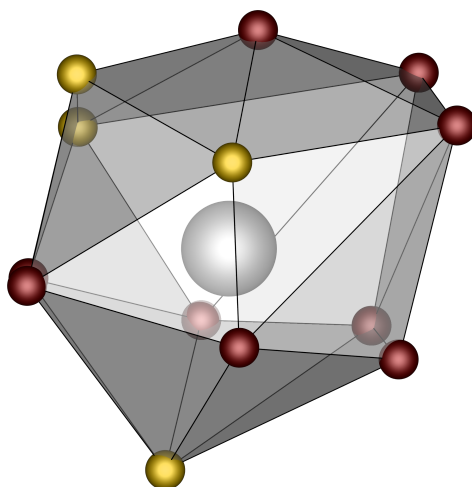


Abbildung 8.17: Koordinationsumgebung von Barium in Ba[B₄O₆F₂]; Barium grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

8.2.4 Gitterenergetische Rechnungen

Zur Bestätigung des Strukturmodells von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ aus der Röntgenstrukturanalyse wurden gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept durchgeführt. Als Referenzverbindungen dienen BaF_2 (ICSD-Nr. 64717) [194] und B_2O_3 (ICSD-Nr. 36066) [195]. Die Werte und das Ergebnis der Berechnungen sind in Tabelle 8.11 aufgeführt. Mit einer Abweichung von $\Delta = 0.23\%$ gilt das Strukturmodell als elektrostatisch konsistent. Die für Barium relative große Koordinationszahl von 13 wird durch die ECoN-Berechnungen bestätigt (Tabelle 8.12).

Tabelle 8.11: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen zu $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
BaF_2	2608
B_2O_3	21586
$\text{BaF}_2 + 2 \text{B}_2\text{O}_3$	45780
$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$	45887
$\Delta = 0.23\%$	

Tabelle 8.12: Beiträge Sauerstoff- und Fluoratome zur Koordinationsumgebung des Bariumatoms in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; das durch eine horizontale Linie abgetrennte Atom liefert keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / Å	Beitrag zu $^1\text{ECoN}$	Beitrag zu $^4\text{ECoN}$
Ba1	O1	2.67	1.339	1.401
	O6	2.72	1.234	1.298
	O3	2.75	1.156	1.221
	O4	2.78	1.106	1.171
	O3	2.79	1.075	1.140
	O5	2.95	0.752	0.816
	F2	2.89	0.711	0.775
	O2	2.97	0.704	0.767
	F1	2.94	0.619	0.680
	F2	2.96	0.581	0.641
	F1	3.18	0.250	0.292
	O5	3.35	0.168	0.201
	O2	3.52	0.065	0.082
	O5	4.06	0.000	0.001

8.2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die von Prof. Dr. L. van Wüllen durchgeführten Festkörper-NMR-Untersuchungen unterstützen das Strukturmodell aus der Röntgenstrukturanalyse. Im ^{11}B -MAS NMR-Spektrum (Abb. 8.18 links) tritt das Signal der trigonal-planaren BO_3 -Gruppe im Bereich -10 ppm bis $+5$ ppm auf. Das Signal bei -15 ppm kann Bor in tetraedrischer Umgebung zugeordnet werden [196–199]. Im ^{19}F -MAS NMR-Spektrum (Abb. 8.18 rechts) treten neben den Signalen der beiden Fluoratome bei -141 ppm und -145 ppm noch zwei weitere Signale einer unbekannten Nebenphase auf. Deren Anteil am Spektrum beträgt ca. 10 % der gesamten Intensität.

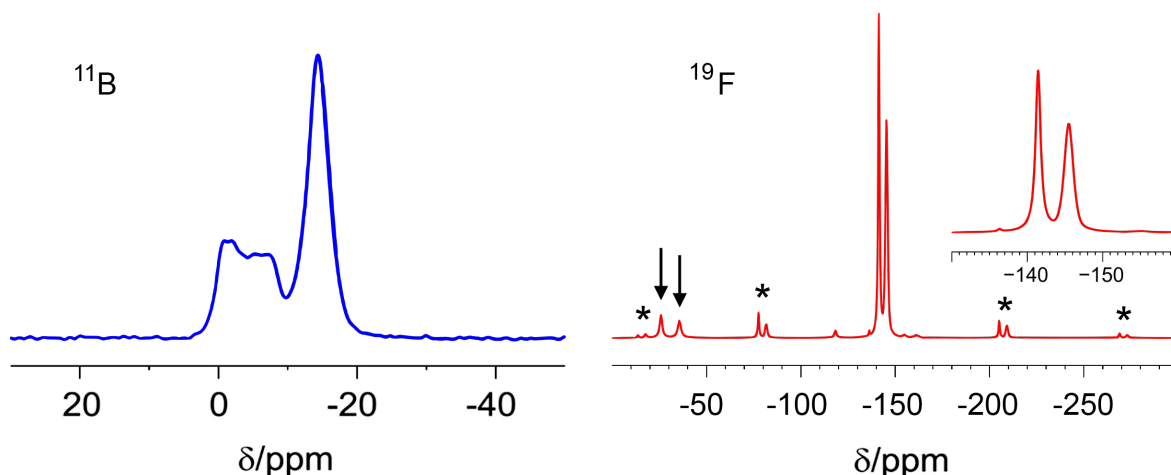


Abbildung 8.18: ^{11}B - (blau) und ^{19}F - (rot) MAS NMR-Spektren ($\nu_{\text{MAS}} = 30$ kHz) von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Rotationsseitenbanden sind durch Asterisks gekennzeichnet; die mit Pfeilen markierten Signale gehören zu einer unbekannten Nebenphase.

Zusätzlich wurden *rotational-echo double-resonance* (REDOR) NMR-Experimente durchgeführt, um die B–F-Bindung in den BO_3F -Tetraedern weiter zu charakterisieren. In Abb. 8.19 links werden das ^{11}B -Spin-Echo (schwarz) und das $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -REDOR-Spektrum (rot) gegenübergestellt. Die unterste Linie zeigt das Differenzspektrum (blau). Daraus ist ersichtlich, dass das tetraedrisch koordinierte Bor in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ eine deutlich stärkere dipolare Kopplung zu Fluor erfährt als das trigonal umgebene Bor. Abb. 8.19 rechts zeigt die Entwicklung der REDOR-Kurven für das ^{11}B -Signal der trigonal (schwarz) und tetraedrisch (rot) umgebenen Boratome. Die Linien entsprechen den Ergebnissen von Simulationen nach *Bak et al.* [200]. Daraus ergeben sich B–F-Abstände von 1.7 \AA (tetraedrisch umgebenes Bor) und 2.8 \AA (trigonal umgebenes Bor). Aufgrund des unbekannten Einflusses der Nebenphase geben diese Werte jeweils ein oberes Limit an. Sie unterstützen jedoch eindeutig die Annahme, dass in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ kovalente B–F-Bindungen an den tetraedrisch umgebenen Boratomen vorliegen.

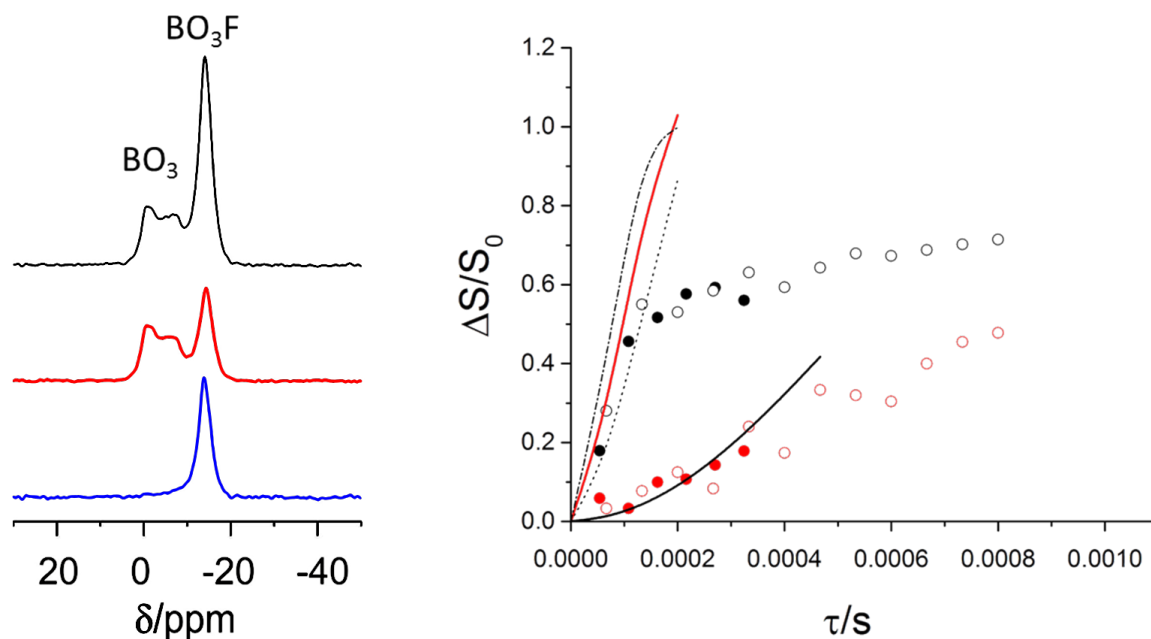


Abbildung 8.19: Links: ^{11}B -Spin-Echo (schwarz) und $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -REDOR (rot) Spektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ sowie das Differenzspektrum (blau); rechts: $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -REDOR-Plot für trigonal (rote Kreise) und tetraedrisch (schwarze Kreise) umgebene Boratome bei Rotationsfrequenzen von $\nu_{\text{MAS}} = 30 \text{ kHz}$ (offene Symbole) und $\nu_{\text{MAS}} = 37 \text{ kHz}$ (gefüllte Symbole); die Linien entsprechen den Ergebnissen von Simulationen.

Die MAS NMR-Spektren wurden an einem Varian VNMRs 500 NMR-Spektrometer mit einem Varian 1.6 mm T^3 MAS NMR-Rotor und Rotationsfrequenzen von 30 kHz aufgenommen. Die Larmor-Frequenzen betrugen 160.37 MHz (^{11}B) und 470.6 MHz (^{19}F). Die Messungen wurden mit Wiederholraten von 120 s und $\pi/2$ -Pulsen von 1.2 μs (^{11}B) bzw. 2.1 μs (^{19}F) durchgeführt. Als Referenzverbindungen dienten $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B) und CFCl_3 (^{19}F).

8.2.6 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Das IR-Spektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ wurde im Bereich $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und ist in Abb. 8.20 abgebildet. Aus dem Ausschnitt, der den vollen Messbereich zeigt, ist ersichtlich dass das Vorhandensein von Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Eine Übersicht über die auftretenden Schwingungen sowie deren Zuordnung anhand von DFT-Daten zeigt Tabelle 8.13. Im Bereich $1390\text{--}1290 \text{ cm}^{-1}$ zeigen sich asymmetrische Streckschwingungen der BO_3 -Gruppen. Die $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ -Moden der BO_3F -Tetraeder liegen mit 1084 cm^{-1} und 1012 cm^{-1} bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Diese sind deutlich von den $\nu(\text{B-F})$ -Schwingungen unterscheidbar, welche bei 979 cm^{-1} und 949 cm^{-1} auftreten. Die symmetrische Streckschwingung der BO_3 -Gruppen befindet sich bei 911 cm^{-1} . Unterhalb von 900 cm^{-1} treten weitere Streck-schwingungen und auch Deformationsschwingungen der BO_3F -Tetraeder auf. Das Ramanspektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ wurde im Bereich $1500\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und ist in Abb. 8.21 abgebildet. Aufgrund der Vielzahl an Banden sowie fehlender Intensitäts-werte der DFT-Daten wird hier auf eine Zuordnung der Schwingungen verzichtet.

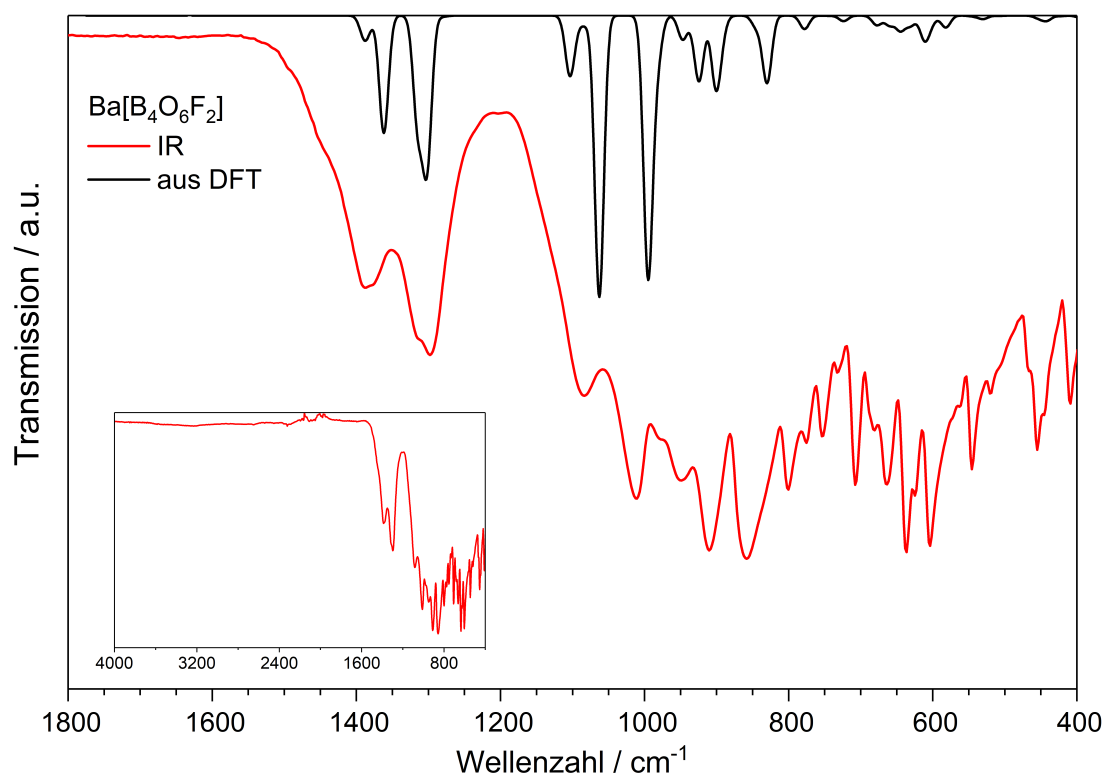


Abbildung 8.20: Beobachtetes (rot) und aus DFT-Daten berechnetes (schwarz) IR-Spektrum von Ba[B₄O₆F₂]; das kleine Diagramm zeigt den Bereich bis 4000 cm⁻¹.

Tabelle 8.13: Beobachtete und berechnete IR-Banden von Ba[B₄O₆F₂] sowie deren Zuordnung anhand von DFT-Daten

IR / cm ⁻¹	DFT / cm ⁻¹	Zuordnung
1387	1362	} $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$
1316	1315	
1298	1302	
1084	1063	} $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ in BO ₃ F
1012	995	
979	947	} $\nu(\text{B-F})$ in BO ₃ F
949	924	
911	901	$\nu_{\text{s}}(\text{BO}_3)$
859	830	$\delta(\text{BO}_3\text{F})$; $\nu_{\text{s}}(\text{B-O})$, $\nu(\text{B-F})$ in BO ₃ F
802	778	$\nu_{\text{s}}(\text{B-O})$, $\nu(\text{B-F})$ in BO ₃ F

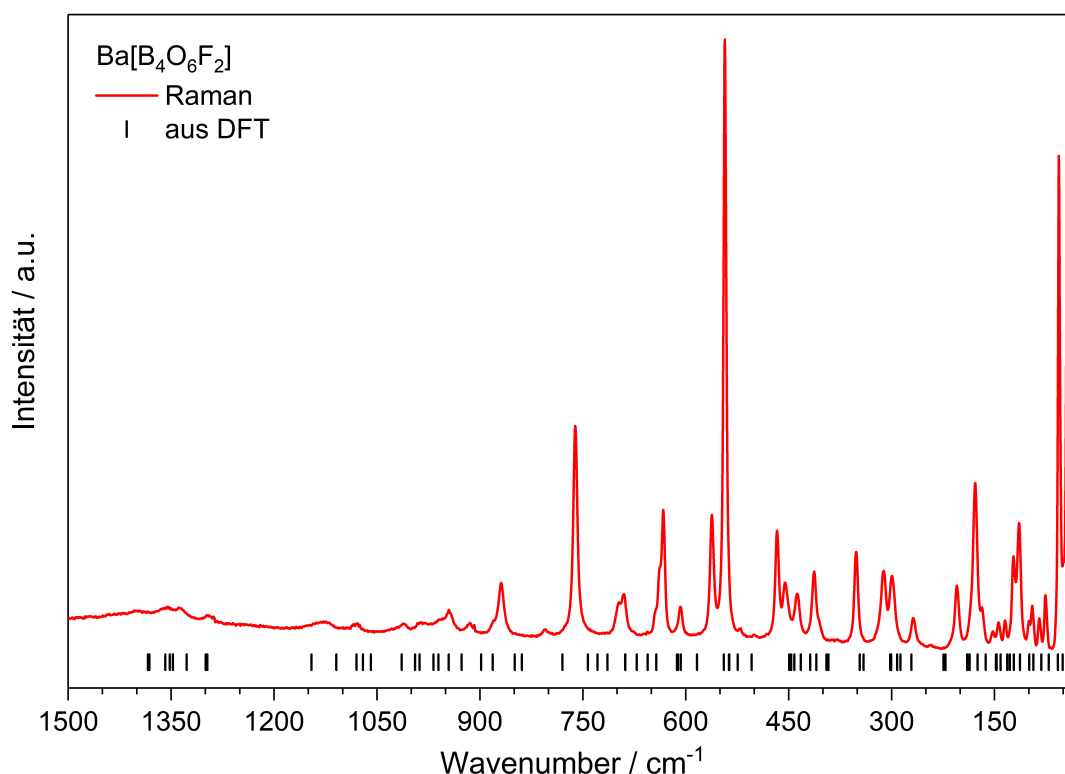


Abbildung 8.21: Ramanspektrum (rot) von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; die schwarzen Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen.

8.2.7 Thermische Analyse und Stabilität

Die thermische Stabilität von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ wurde thermogravimetrisch (Abb. 8.22) und mittels DSC (Abb. 8.23) analysiert. Beide Messungen zeigen ein Signal im Bereich $210\text{--}290^\circ\text{C}$, welches der Zersetzung von H_3BO_3 und dem Abdampfen des dabei entstehenden Wassers entspricht. Die Probe, an der die Messungen durchgeführt wurden, war für ca. zehn Monate an Luft gelagert worden, wobei sich aus der Nebenphase B_2O_3 durch Hydrolyse Borsäure gebildet hat (vgl. Abschnitt 8.2.1). Im Bereich $410\text{--}590^\circ\text{C}$ treten in der DSC-Messung mehrere exotherme Signale auf, die vermutlich mit der in den Festkörper-NMR-Messungen beobachteten unbekannten Nebenphase in Zusammenhang stehen. Im selben Temperaturbereich zeigt sich in der TGA-Messung ein Massenverlust von ca. -0.9% . $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ ist thermisch stabil bis 580°C . Im darauf folgenden Zersetzungsschritt bis 810°C bildet sich $\text{Ba}_4[\text{B}_{11}\text{O}_{20}]\text{F}$ [143], ein literaturbekanntes Boratfluorid. Der dabei auftretende Massenverlust von -9.3% beruht vermutlich auf dem Abdampfen von BF_3 . Oberhalb von 810°C bleibt die Masse nicht konstant, sondern nimmt kontinuierlich ab. Dieser Massenverlust war auch bei Erreichen der Maximaltemperatur des Experiments von 1400°C noch nicht abgeschlossen und lässt sich vermutlich durch abdampfendes B_2O_3 erklären. Die TGA-Messung wurden an der Netzsch STA 409 PC Luxx mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ und einem N_2 -Spülgasflussrate von $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die DSC-Messung wurde an der TA Instruments DSC 2920 unter Verwendung eines Standard-Aluminium-Tiegels mit gelochtem Deckel durchgeführt. Die Heizrate betrug $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer N_2 -Spülgasflussrate von $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

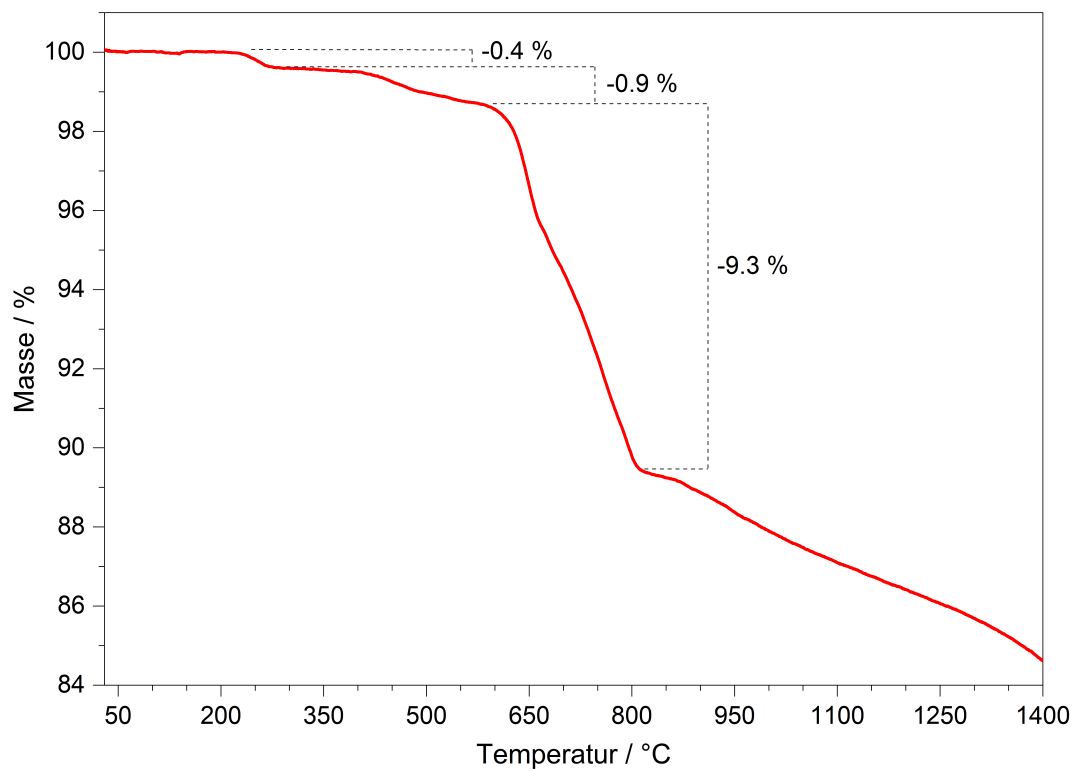


Abbildung 8.22: Massenverlust in der TGA von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ im Bereich 50–1400 °C.

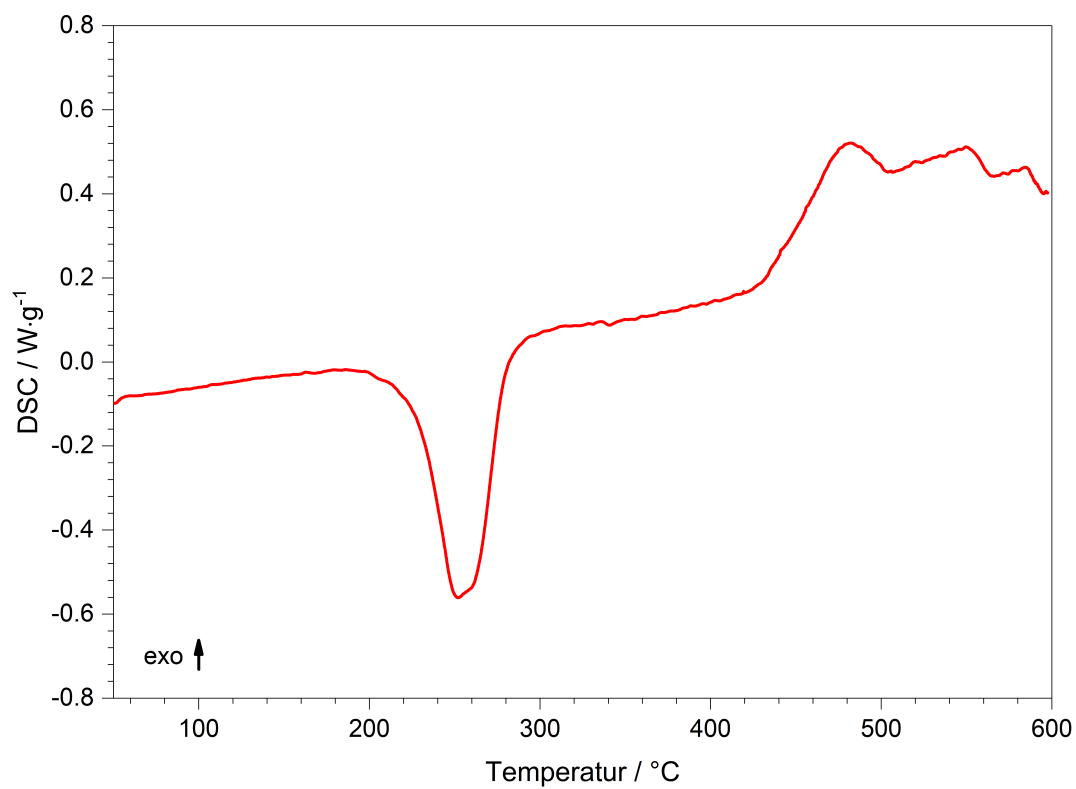


Abbildung 8.23: Heizkurve der DSC-Messung von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ im Bereich 50–600 °C.

$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ ist bei Raumtemperatur stabil gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Wird es in Wasser suspendiert, so zersetzt es sich innerhalb kurzer Zeit zu BaF_2 und H_3BO_3 , wie das Pulverdiffraktogramm des getrockneten Rückstandes zeigt (Abb. 8.24).

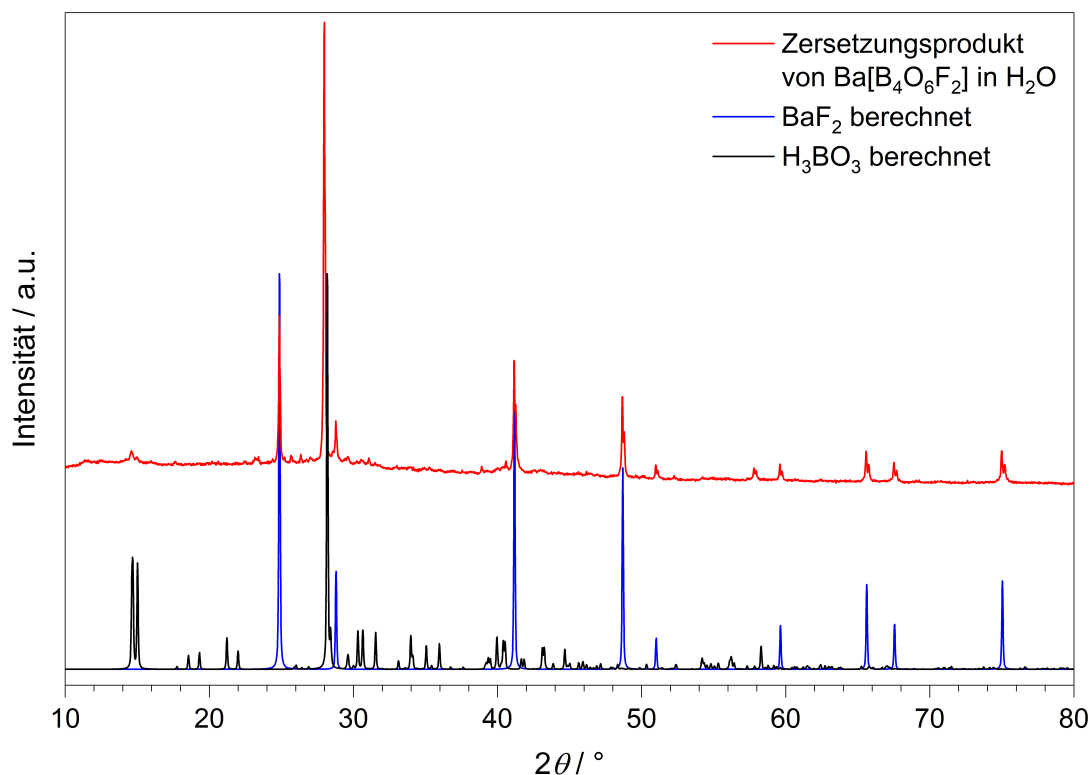


Abbildung 8.24: Pulverdiffraktogramm des getrockneten Rückstandes aus der Zersetzung von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ in Wasser (rot) sowie die berechneten Pulverdiffraktogramme von BaF_2 (blau) und H_3BO_3 (schwarz).

8.2.8 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ (Abb. 8.25) zeigt, dass die Verbindung eine Bandlücke von deutlich über 5 eV aufweist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, wonach die Bandlücke ca. 6.8 eV beträgt.

Bei der Synthese mit 5 mol% EuF_3 dotiertes $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ zeigt Eu^{2+} -Lumineszenz im UV-Bereich (Abb. 8.26). Bei einer Anregungswellenlänge von 264 nm zeigt das Emissionsspektrum (rot) neben dem für Eu^{2+} typischen breiten $5d-4f$ -Übergang auch einen selten beobachteten schmalen Eu^{2+} $4f-4f$ -Übergang (${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$). Zur Verdeutlichung wurden in Abb. 8.26 die beiden Anteile mit Gauss-Kurven (schwarz bzw. dunkelgrün) angepasst. Das Zentrum der $d-f$ -Emission liegt bei 366 nm. Deren Halbwertsbreite ist mit 21 nm deutlich größer als die der $f-f$ -Emission (5 nm), welche bei 359 nm zentriert ist. Das bei einer Emissionswellenlänge von 359 nm aufgenommene Anregungsspektrum zeigt neben der Spitze bei 290 nm eine Schulter bei 264 nm. Wird das Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm aufgenommen (hellgrün gestrichelte Linie in Abb. 8.26), so zeigt sich eine deutlich geringere Intensität des $f-f$ -Übergangs, relativ zum $d-f$ -Übergang, als bei Anregung mit 264 nm.

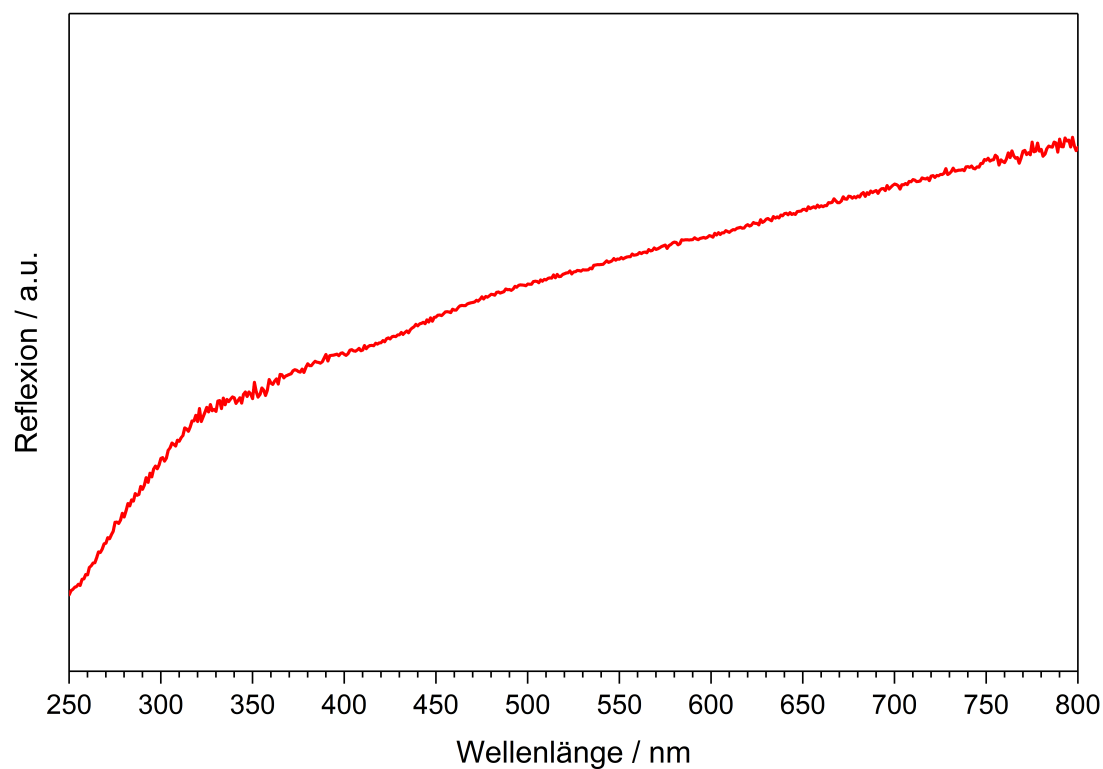


Abbildung 8.25: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$.

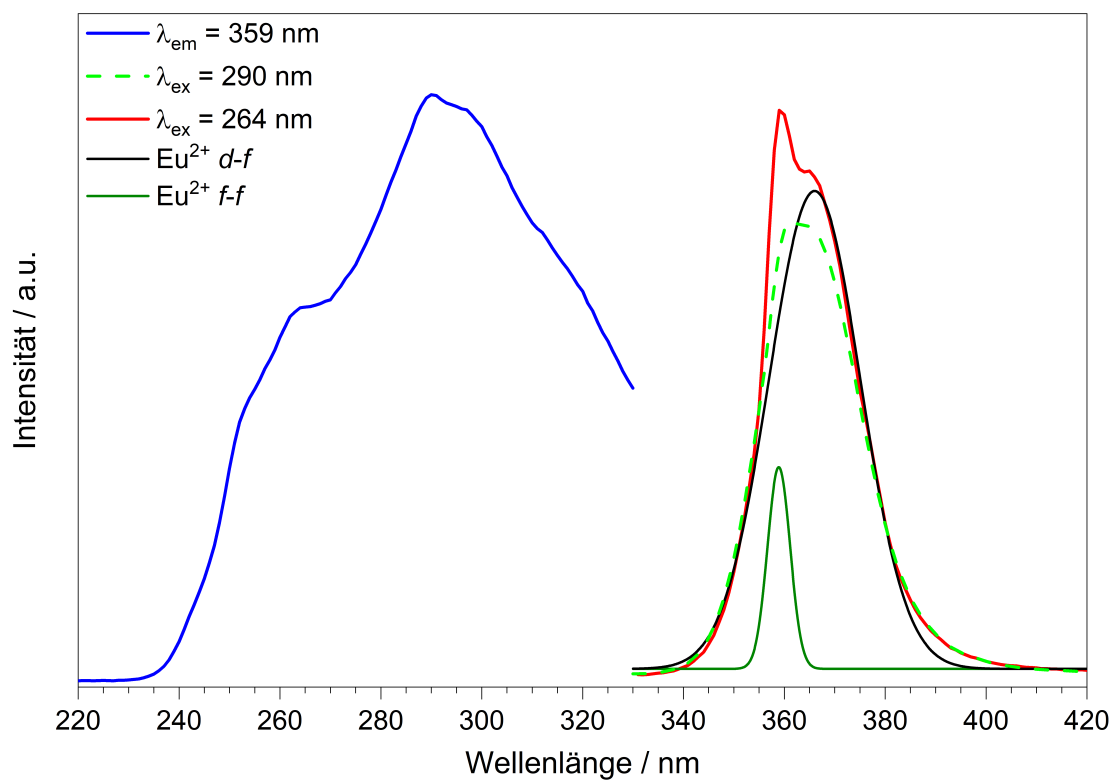


Abbildung 8.26: Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot und hellgrün) von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$; die Emission besteht aus einem $\text{Eu}^{2+} d-f$ Anteil (schwarz) und einem $\text{Eu}^{2+} f-f$ Anteil (dunkelgrün).

8.3 Sn[B₂O₃F₂]

Neben den Seltenerdionen zeigen auch s^2 -Ionen wie Sn²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺ oder Bi³⁺ oftmals Lumineszenzeffekte, die sich durch die Koordinationsumgebung beeinflussen lassen [201]. Dabei können die Eigenschaften der s^2 -Ionen auch Einfluss auf die Kristallstruktur der gebildeten Verbindung haben. Aufgrund der freien Elektronenpaare weisen Verbindungen mit s^2 -Ionen als Kationen häufig anisotrope Koordinationsumgebungen um diese auf. Diese wiederum begünstigen die Bildung von anisotropen bzw. nichtzentrosymmetrischen Strukturen. Dementsprechend könnten Fluorooxoborate mit s^2 -Ionen stark nichtlinear-optische Eigenschaften aufweisen.

Während BiB₂O₄F [159, 160] das erste Fluorooxoborat eines s^2 -Ions sowie das erste und bislang einzige Fluorooxoborat mit einem dreiwertigen Kation darstellt, wurde in dieser Arbeit mit Sn[B₂O₃F₂] das erste Zinnfluorooxoborat synthetisiert und charakterisiert. Sn[B₂O₃F₂] weist eine außergewöhnliche, stark anisotrope Kristallstruktur sowie eine SHG-Intensität im Bereich von KH₂PO₄ (KDP) und BaTiO₃ auf.

Die Ergebnisse wurden in *Advanced Optical Materials* [163] veröffentlicht. Für die Verbindung wurde zudem eine Patentanmeldung eingereicht [202]. Zeitgleich wurde die Verbindung zusammen mit der analogen Bleiverbindung von Luo *et al.* [164] publiziert.

8.3.1 Synthese

Sn[B₂O₃F₂] wurde in einer Festkörperreaktion aus SnF₂ und B₂O₃ gemäß Gleichung 8.4 dargestellt.



Die Edukte wurden in der Glovebox im Verhältnis 1 : 1 eingewogen, im Achatmörser verrieben und mit der Schraubpresse zu einem Pellet verpresst. Dieses wurde in einen Silbertiegel überführt, welcher mit einem Schraubdeckel verschlossen und anschließend in einem Silicaglasrohr bei einem Druck von ca. 2×10^{-2} mbar abgeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde im Kammerofen mit $25 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf 350 °C erhitzt, für 72 h auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit $25 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das leicht beige Pulver besteht aus Kristalliten mit Durchmessern von unter $30 \text{ }\mu\text{m}$ und ist röntgenografisch phasenrein (Abb. 8.27).

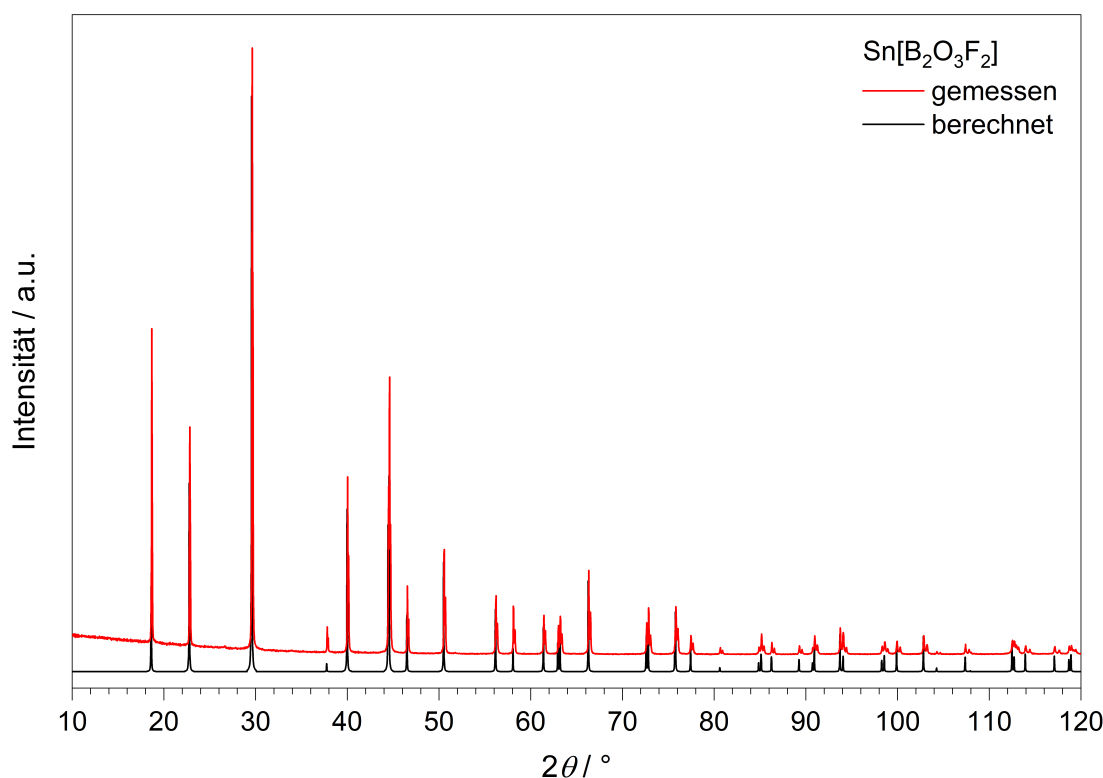


Abbildung 8.27: Gemessenes (rot) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$.

8.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall der Größe $0.030 \times 0.020 \times 0.015 \text{ mm}^3$ isoliert und mit einem MicroMount aufgenommen. Am Bruker D8 Venture Einkristalldiffraktometer wurden insgesamt 2923 Reflexintensitäten vermessen. Alle 401 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $R_{\text{int}} = 0.025$) wurden auch beobachtet. An den Daten wurde eine Multi-Scan Absorptionskorrektur vorgenommen und die Struktur mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXTL [30] gelöst und verfeinert. Die nichtmerohedrische Verzwilligung wurde durch manuelles Einführen des Zwillingsgesetzes $(-1\ 0\ 0)(0\ -1\ 0)(0\ 0\ 1) -4$ (BASF = 0.24082, 0.14988, 0.12135) aufgelöst. Wie bei $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ wurde die z -Position des Zinnatoms nach einigen Verfeinerungszyklen fixiert, um der Struktur einen Fixpunkt in z -Richtung zu geben. Die Verfeinerung des Strukturmodells unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter führte zu R -Werten von $R_1 = 0.009$ und $wR_2 = 0.019$. Die kristallografischen Daten sowie die Parameter der Messung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8.14 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 8.15 bis 8.17 aufgelistet.

Tabelle 8.14: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Formel	$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	226.31
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P31m$ (Nr. 157)
a / \AA	4.5072(2)
c / \AA	4.7624(3)
Zellvolumen / \AA^3	83.786(10)
Z	1
$\rho_{\text{X-ray}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.485
Kristallgröße / mm^3	$0.030 \times 0.020 \times 0.015$
Kristallform	Plättchen
Farbe	farblos
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	7.547
$F(000)$	102
Diffraktometer	Bruker D8 Venture
Strahlung λ / \AA	$\text{Mo-}K_\alpha$ 0.71073
Temperatur / K	299(2)
Indexbereich $h k l$	$\pm 8 \pm 8 \pm 8$
Messbereich / $^\circ$	$4.28 \leq \theta \leq 39.95$
gemessene Reflexintensitäten	2923
symmetrieunabhängige Reflexe	401
davon beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	401
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktor min./max.	0.8052 / 0.8952
R_{int}	0.025
verfeinerte Parameter Restraints	20 1
Zwillingsverfeinerung	(-100)(0-10)(001)
BASF	0.24082, 0.14988, 0.12135
Flack-Parameter x	0.0(1)
R_σ	0.025
R_1 (alle Daten)	0.009
wR_2 (alle Daten)	0.019
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0P)^2 + 0P$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF	0.857
Restelektronendichte min./max. / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	-0.45 / 0.29

Tabelle 8.15: Verfeinerte Atomkoordinaten, Wyckoff-Symbole und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Wyckoff Symbol	x	y	z	U_{eq}
Sn1	1a	0	0	0.2315	0.00705(4)
B1	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.6336(5)	0.0045(2)
O1	3c	0.3936(3)	0.3936(3)	0.5287(3)	0.00633(19)
F1	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.9303(4)	0.00835(18)

Tabelle 8.16: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.00708(4)	0.00708(4)	0.00698(5)	0	0	0.00354(2)
B1	0.0037(4)	0.0037(4)	0.0062(7)	0	0	0.00185(18)
O1	0.0050(3)	0.0050(3)	0.0098(5)	-0.0012(3)	-0.0012(3)	0.0032(4)
F1	0.0096(3)	0.0096(3)	0.0059(4)	0	0	0.00479(15)

Tabelle 8.17: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; Standardabweichungen in Klammern

Atome	Koordinationszahl	Abstand / \AA
Sn–O	3	2.2695(14)
Sn–F		2.9715(9)
B $_{\square}$ –O	3(O)+1(F)	1.4740(11)
B $_{\square}$ –F		1.413(4)
Atome	Winkel / $^{\circ}$	
O–Sn–O	85.22(5)	
B–O–B	123.94(16)	
O–B $_{\square}$ –O	109.12(11)	
O–B $_{\square}$ –F	109.82(11)	

B $_{\square}$: tetraedrisch umgebene Boratome

8.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit einer außergewöhnlichen Schichtstruktur in der Raumgruppe $P31m$. Über die Sauerstoffatome allseits eckenverknüpfte BO_3F -Tetraeder bilden eine gleichmäßige, ebene Schicht in der (001)-Ebene (Abb. 8.28). Dabei zeigen alle Fluoratome in die selbe Richtung (entlang [001]) und die

Boratschichten werden durch Ebenen von Sn^{2+} -Kationen voneinander getrennt. Entlang der Blickrichtung $[001]$ zeigt sich die Honigwabenstruktur der Boratschichten (Abb. 8.29) mit den Zinnatomen in der Mitte der B_6O_6 -Ringe. Sowohl die B–O-Abstände von 1.47 \AA als auch die B–F-Abstände von 1.41 \AA entsprechen exakt den Summen der effektiven Ionenradien nach Shannon [83]. Die O–B–O- und O–B–F-Winkel weichen mit 109.1° bzw. 109.8° nur minimal vom Tetraederwinkel ab, wobei – anders als bei den zuvor betrachteten Fluorooxoboraten $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ und $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ – der O–B–F-Winkel größer als der O–B–O-Winkel ist. Dementsprechend ergibt sich eine sehr geringe Abweichung von der Tetraedersymmetrie von 0.08% . Der B–O–B-Winkel beträgt 123.9° .

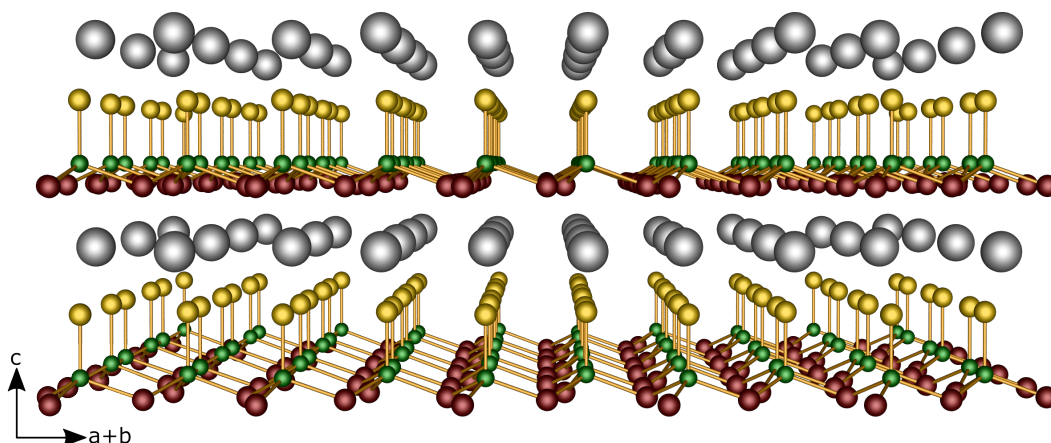


Abbildung 8.28: Kristallstruktur von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ in Blickrichtung $[\bar{1}10]$; Zentralprojektion; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

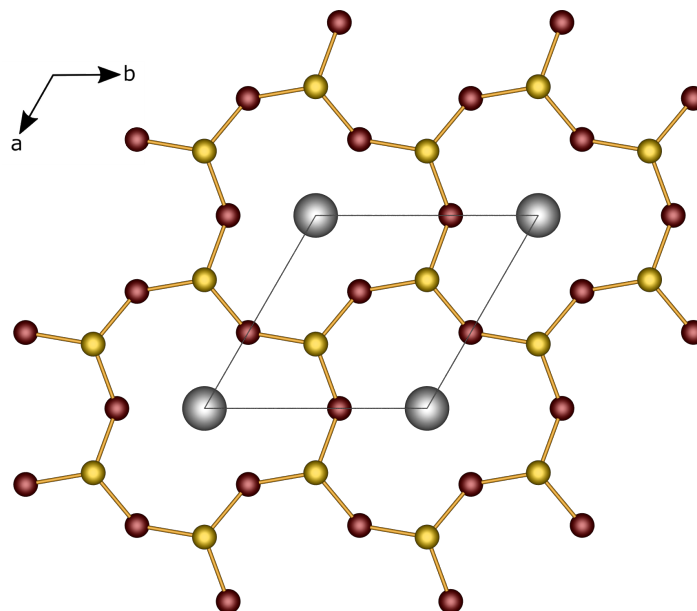


Abbildung 8.29: Ausschnitt aus der Boratschicht in der Struktur von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ in Blickrichtung $[001]$; die tetraedrisch umgebenen Boratome werden von den Fluoratomen verdeckt; Zinn grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Das Sn^{2+} -Kation wird dreifach von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei es die Spitze einer trigonalen Pyramide einnimmt (Abb. 8.30). Mit 2.27 \AA liegt der Sn–O-Abstand im selben Bereich wie bei den oben beschriebenen Zinnboratfluoriden $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ und $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$, sowie dem bislang einzigen bekannten Zinnborat $\beta\text{-SnB}_4\text{O}_7$ [203]. Die

O–Sn–O-Winkel sind symmetriebedingt alle gleich groß und betragen 85.2° . Wie bei den Zinnboratfluoriden liegt dieser Wert nah bei 90° , was auf den p -Charakter der Bindung zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen hindeutet. Die Wechselwirkungen zwischen Zinn und Fluor sind in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ minimal, was sich neben dem großen Sn–F-Abstand von 2.97 \AA auch in der ECoN-Berechnung zeigt (vgl. Abschnitte 7.1.3 und 8.3.4). Die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zeigen keine Auffälligkeiten (Abb. 8.30).

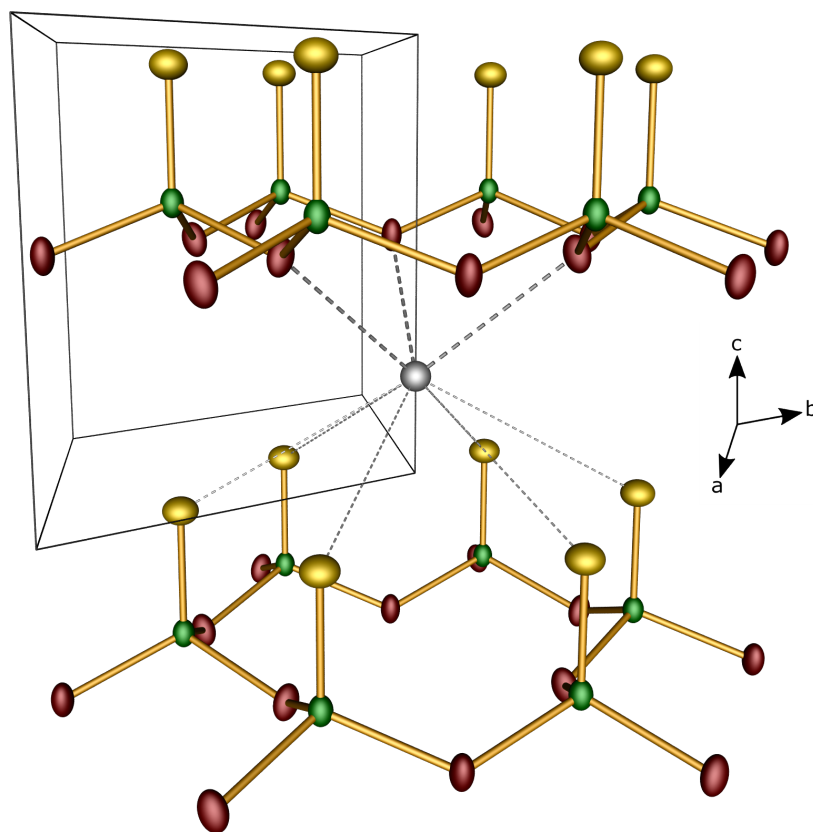


Abbildung 8.30: Koordinationsumgebung des Zinnatoms in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; die gestrichelten Linien zwischen dem Zinn- und den Fluoratomen dienen nur der Verdeutlichung deren Lage relativ zueinander; Zentralprojektion; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

8.3.4 Gitterenergetische Rechnungen

Mit einer Abweichung von nur $\Delta = 0.28 \%$ ist das aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Strukturmodell von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ im Sinne des MAPLE-Konzepts elektrostatisch konsistent (Tabelle 8.18). Als Referenzverbindungen dienen SnF_2 (ICSD-Nr. 308) [148] und B_2O_3 (ICSD-Nr. 36066) [195]. Die ECoN-Berechnungen (Tabelle 8.19) verdeutlichen die vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Zinn und Fluor in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$.

Tabelle 8.18: Ergebnis der MAPLE-Berechnungen zu $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$

Verbindung	MAPLE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
SnF_2	2759
B_2O_3	21586
$\text{SnF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	24345
$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	24278
$\Delta = 0.28\%$	

Tabelle 8.19: Beiträge der Sauerstoff- und Fluoratome zur Koordinationsumgebung des Zinnatoms in $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; das durch eine horizontale Linie abgetrennte Atom liefert keinen signifikanten Beitrag

Zentralatom	Liganden	Abstand / Å	Beitrag zu $^1\text{ECoN}$	Beitrag zu $^3\text{ECoN}$
Sn1	O1	2.27	1.036	1.045
	O1	2.27	1.036	1.045
	O1	2.27	1.036	1.045
	F1	2.97	0.008	0.008

8.3.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Um die außergewöhnliche Struktur von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ näher zu charakterisieren, wurden von Prof. Dr. L. van Wüllen ausführliche Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Diese bestätigen sowohl das Strukturmodell aus der Röntgenstrukturanalyse als auch das Vorliegen von kovalenten B–F-Bindungen.

Das ^{11}B -MAS NMR-Spektrum (Abb. 8.31 links) zeigt neben mehreren Rotationsseitenbanden ein einzelnes schmales Signal bei 0 ppm. Im ^{119}Sn -MAS NMR-Spektrum (Abb. 8.31 rechts) treten mehrere Signale auf, von denen das bei -1107 ppm durch Variation der Rotationsfrequenz als isotropes Signal identifiziert wurde. Die für ^{11}B und ^{119}Sn durchgeführten Simulationen mit dem Programm DMFIT [204] (rote Linien in Abb. 8.31) ergeben für beide Kerne verschwindend geringe Asymmetrieparameter. Das ^{19}F -MAS NMR-Spektrum (Abb. 8.32 links) zeigt neben dem isotropen Signal bei -100.9 ppm nur schwache Rotationsseitenbanden. Aus dem Auftreten von jeweils nur einem isotropen Signal für ^{11}B , ^{19}F und ^{119}Sn folgt, dass jeweils nur eine kristallografische Lage dieser Atomsorten vorliegt. Das Verschwinden der Asymmetrieparameter zeigt, dass das Boratom auf einer dreizähligen und das Zinnatom auf einer mindestens dreizähligen Achse liegt.

Aufgrund der zu erwartenden sehr starken Kopplung zwischen Bor und Fluor wurden zur weiteren Charakterisierung der B–F-Bindung in den BO_3F -Tetraedern *constant-time rotational-echo double-resonance* (CT REDOR) NMR-Experimente [45–47] durchgeführt und mit SIMPSON-Simulationen [200] verglichen.

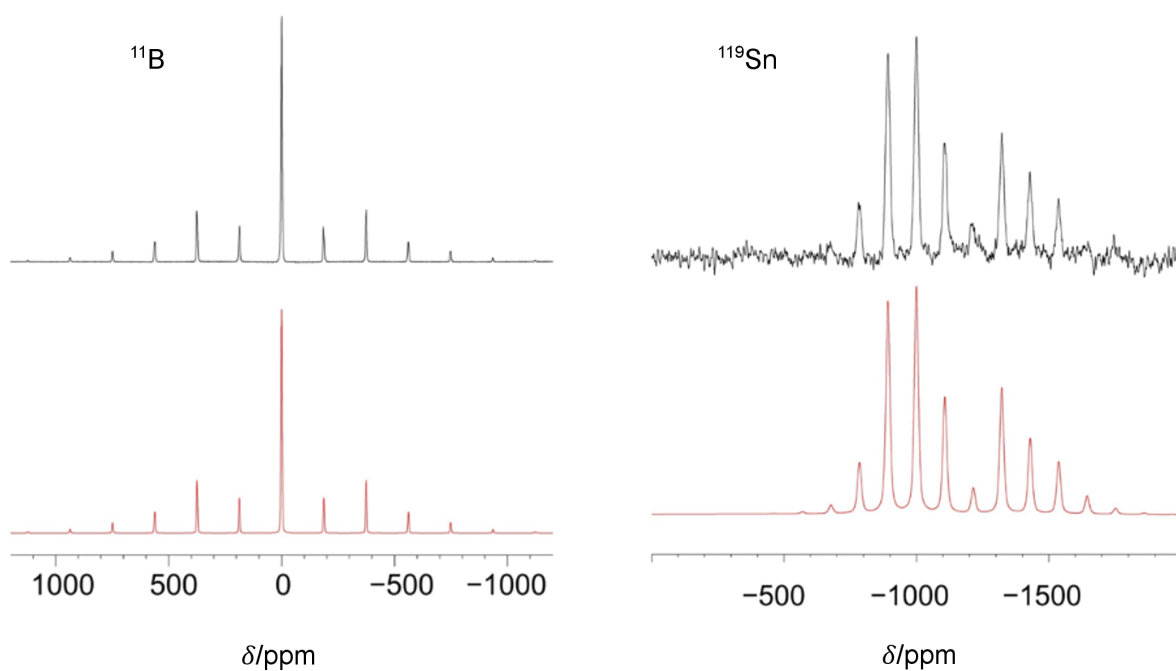


Abbildung 8.31: ^{11}B - (links) und ^{119}Sn - (rechts) MAS NMR-Spektren (schwarz) von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; die roten Linien entsprechen Simulationen.

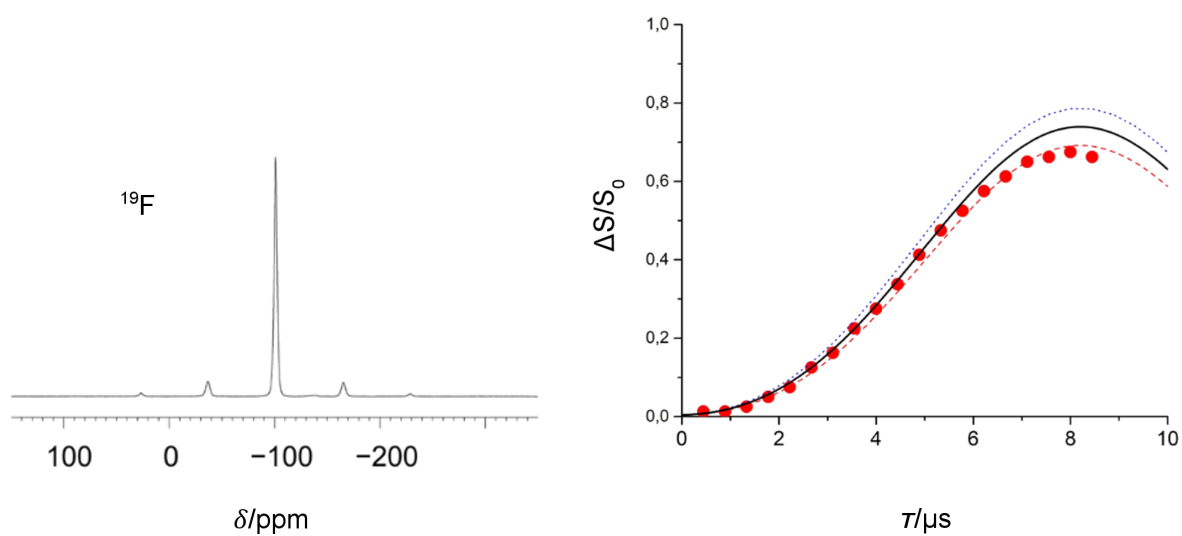


Abbildung 8.32: ^{19}F -MAS NMR-Spektrum (links) und $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -CT REDOR-Plot (rechts, rote Punkte, $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$) von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; die Linien entsprechen den Ergebnissen der SIMPSON-Simulationen bei 9.5 kHz (rot getrichelt), 10.0 kHz (schwarz) und 10.5 kHz (blau gepunktet).

Aus dem $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -CT REDOR-Spektrum (Abb. 8.32 rechts) ergibt sich ein B–F-Abstand von 1.54 Å, der erfahrungsgemäß am oberen Ende eines Toleranzbereiches von 10 % um den Wert aus der Röntgenstrukturanalyse (hier 1.41 Å) liegt. Daraus ergibt sich eine kovalente B–F-Bindung die auf der dreizähligen Achse durch das Boratom liegt.

Die MAS NMR-Spektren wurden an einem Varian VNMRs 500 NMR-Spektrometer mit einem Varian 1.6 mm T³ MAS NMR-Rotor und Rotationsfrequenzen von 20 kHz und 30 kHz aufgenommen. Die Larmor-Frequenzen, Wiederholraten und Pulsdauern sowie die verwendeten Referenzverbindungen können Tabelle 8.20 entnommen werden. Die $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -CT REDOR-Experimente wurden mittels *variable pulse delay* (VPD) mit π -Pulsen von 4.5 μs (^{11}B) und 8 μs (^{19}F) durchgeführt.

Tabelle 8.20: Experimentelle Daten der MAS NMR-Experimente an $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$

Kern	^{11}B	^{19}F	^{119}Sn
Larmor-Frequenz / MHz	160.37	470.3	187.55
Wiederholrate / s	30	125	500
Pulsdauer / μs	0.5	2.25	2.0
Referenzverbindung	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	CFCI_3	SnF_2

8.3.6 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Das IR-Spektrum von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ (Abb. 8.33) zeigt weder Banden von Hydroxylgruppen noch von trigonal-planaren BO_3 -Einheiten, die in den Bereichen $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten wären. Unterhalb von 1250 cm^{-1} zeigt es hingegen mehrere breite Banden, die der symmetrischen (960 cm^{-1}) und asymmetrischen (883 cm^{-1}) B–O-Streckschwingung, zwei B–F-Streckschwingungen (960 cm^{-1} und 729 cm^{-1}) sowie O–B–O- bzw. O–B–F-Deformationsschwingungen (740 cm^{-1} bzw. 517 cm^{-1}) zugeordnet werden können. All diese Banden treten mit deutlich geringerer Halbwertsbreite und teilweise leicht verschobenen Wellenzahlen auch im Raman-Spektrum (Abb. 8.34) auf. Im Bereich $400\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ treten dort zusätzlich eine B–F-Deformationsschwingung (324 cm^{-1}) sowie Rotationsschwingungen im BO_3F -Tetraeder (404 cm^{-1} und 247 cm^{-1}) und Sn–O-Streckschwingungen (213 cm^{-1} und 123 cm^{-1}) auf. Eine Übersicht über die auftretenden Banden und Schwingungen zeigt Tabelle 8.21. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von DFT-Daten.

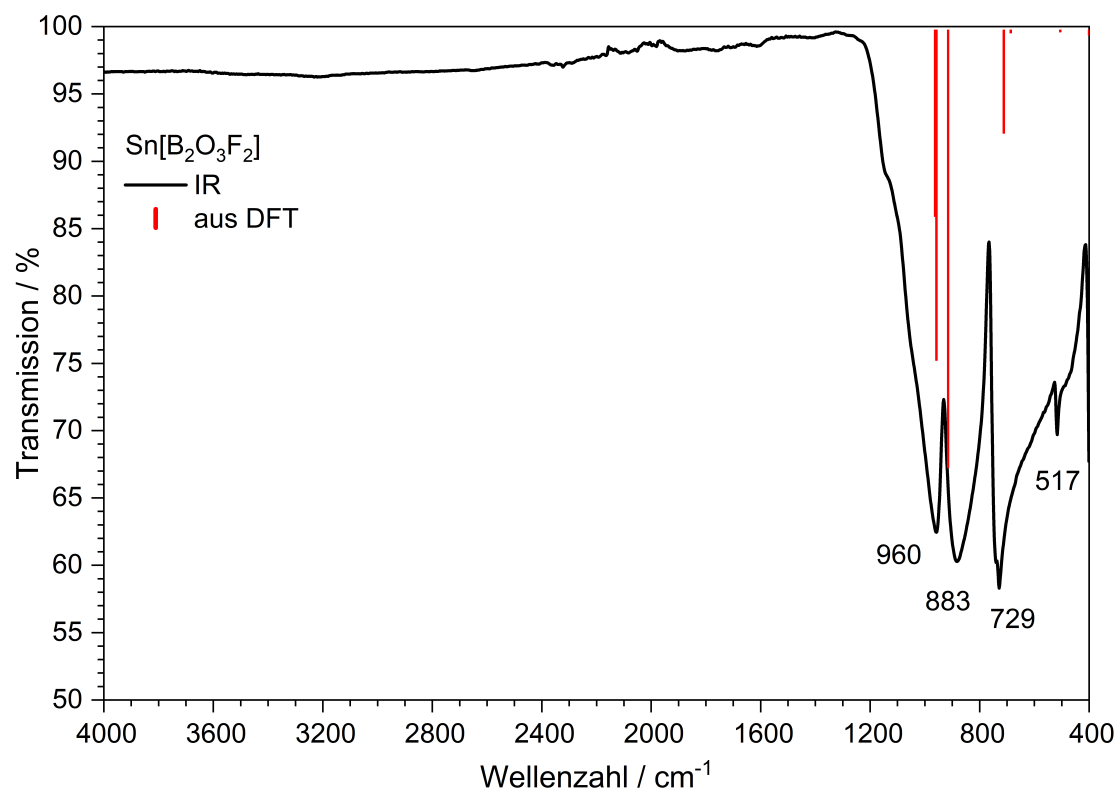


Abbildung 8.33: Beobachtetes IR-Spektrum (schwarz) von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen.

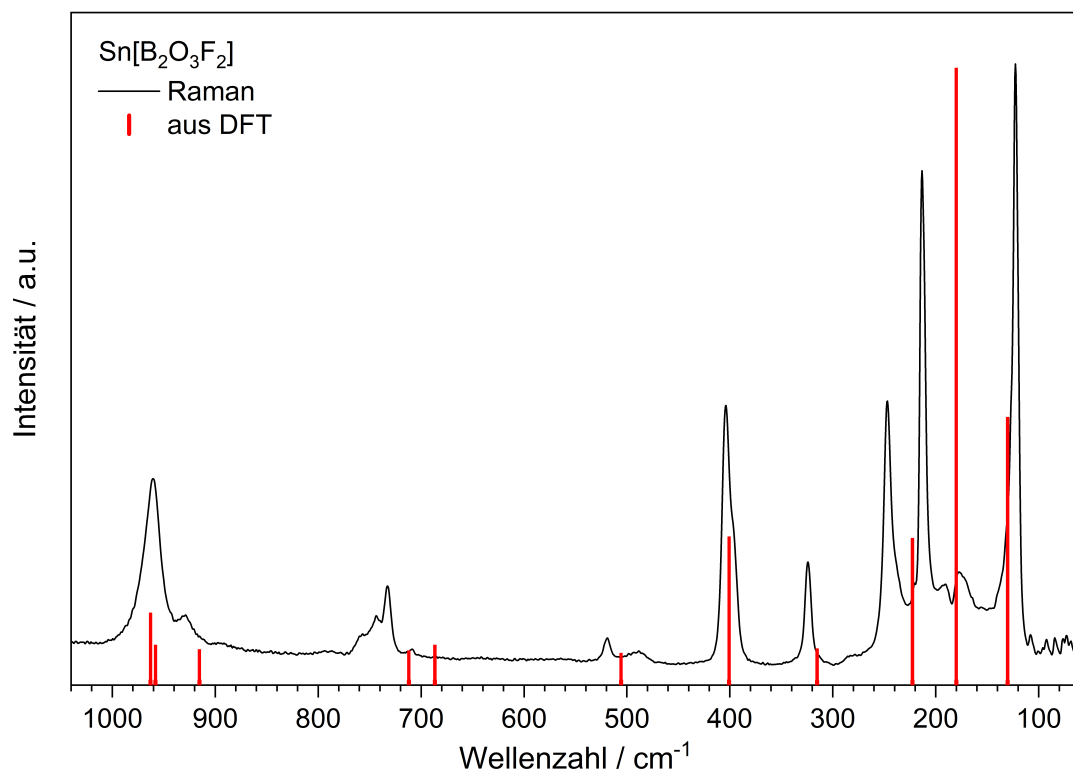


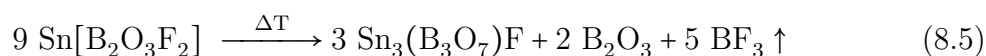
Abbildung 8.34: Ramanspektrum (schwarz) von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; die roten Balken zeigen die mittels DFT berechneten Bandenlagen.

Tabelle 8.21: Beobachtete IR- und Ramanbanden von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ sowie deren Zuordnung anhand von DFT-Daten

IR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	DFT / cm^{-1}	Zuordnung
960	960	962.9	$\nu_s(\text{B-O})$
960	960	958.1	$\nu(\text{B-F})$
883	929	915.4	$\nu_{as}(\text{B-O})$
740	744	712.1	$\delta(\text{O-B-O})$
729	733	686.8	$\nu(\text{B-F})$
517	519	505.8	$\delta(\text{O-B-F})$
	404	400.8	$rot(\text{BO}_3)$
	324	315.4	$\delta(\text{B-F})$
	247	222.8	$rot(\text{BO}_2\text{F})$
	213	180.2	$\nu_s(\text{Sn-O})$
	123	130.3	$\nu_{as}(\text{Sn-O})$

8.3.7 Thermische Analyse und Stabilität

Die thermische Stabilität von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ wurde thermogravimetrisch (Abb. 8.35 oben) und mittels DSC (Abb. 8.35 unten) analysiert. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ ist in Stickstoffatmosphäre bis ca. 325 °C stabil. In der thermogravimetrischen Untersuchung zeigt sich ein Zersetzungsschritt im Bereich bis 450 °C. Sowohl der Massenverlust von ca. 16.5 % als auch das Pulverdiffraktogramm des Produkts deuten auf eine Zersetzung entsprechend Gleichung 8.5 zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$, B_2O_3 und BF_3 ($\Delta m_{\text{theor.}} = 16.64\%$) hin. Die DSC-Messung zeigt im selben Temperaturbereich ein endothermes Signal. Die schwache Schulter an der Tieftemperatur-Flanke könnte auf die intermediäre Bildung von $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ hindeuten, welches in einem separaten DSC-Experiment an $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ entdeckt wurde (siehe Abschnitt 7.2). Die TGA-Kurve wurde an der TA Instruments Q500 TGA unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von 5 °C·min⁻¹ aufgenommen. Die DSC-Messung wurde an der TA Instruments DSC 2920 mit einer Heizrate von 5 °C·min⁻¹ unter Verwendung eines Standard-Aluminium-Tiegels mit gelochtem Deckel durchgeführt.



Wiederholte Röntgenpulverdiffraktion über zwölf Monate ergab, dass $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit ist. Wird $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ direkt in Wasser gegeben, so zersetzt es sich laut Pulverdiffraktogramm des getrockneten Rückstandes innerhalb weniger Stunden zu Borsäure und diversen Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen, die sich vermutlich aus der Hydrolyse von SnF_2 ergeben.

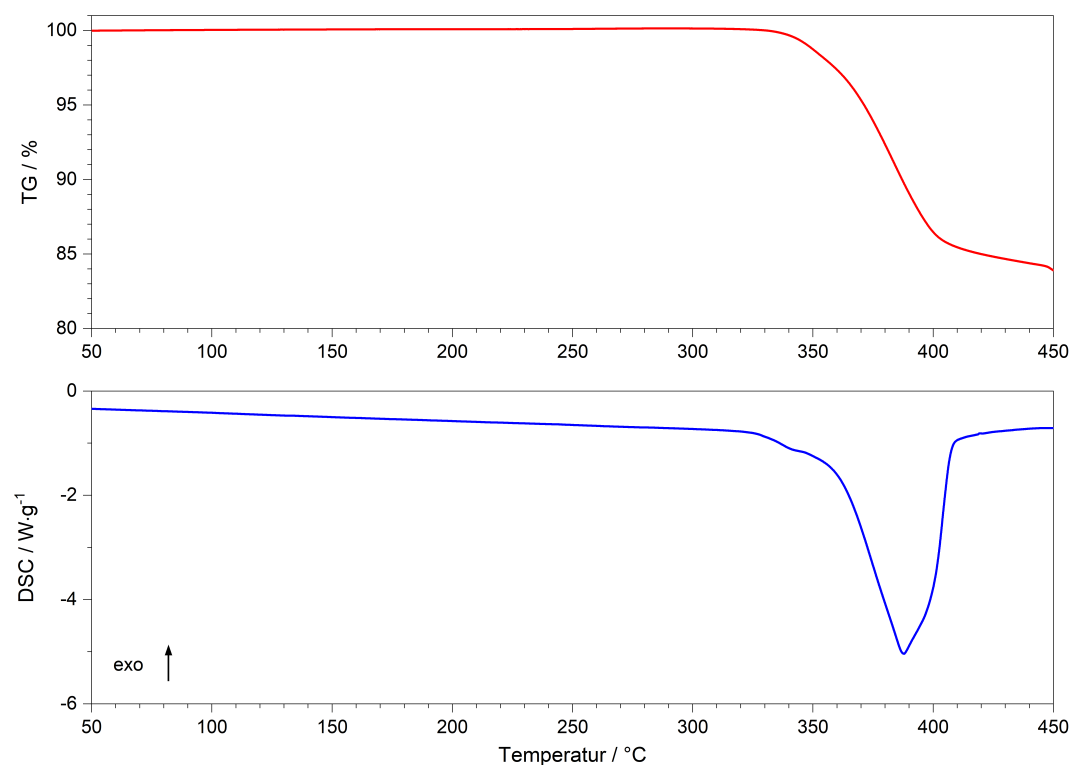


Abbildung 8.35: Massenverlust (rot) in der TGA und Heizkurve (blau) der DSC-Messung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ im Bereich 50–450 °C.

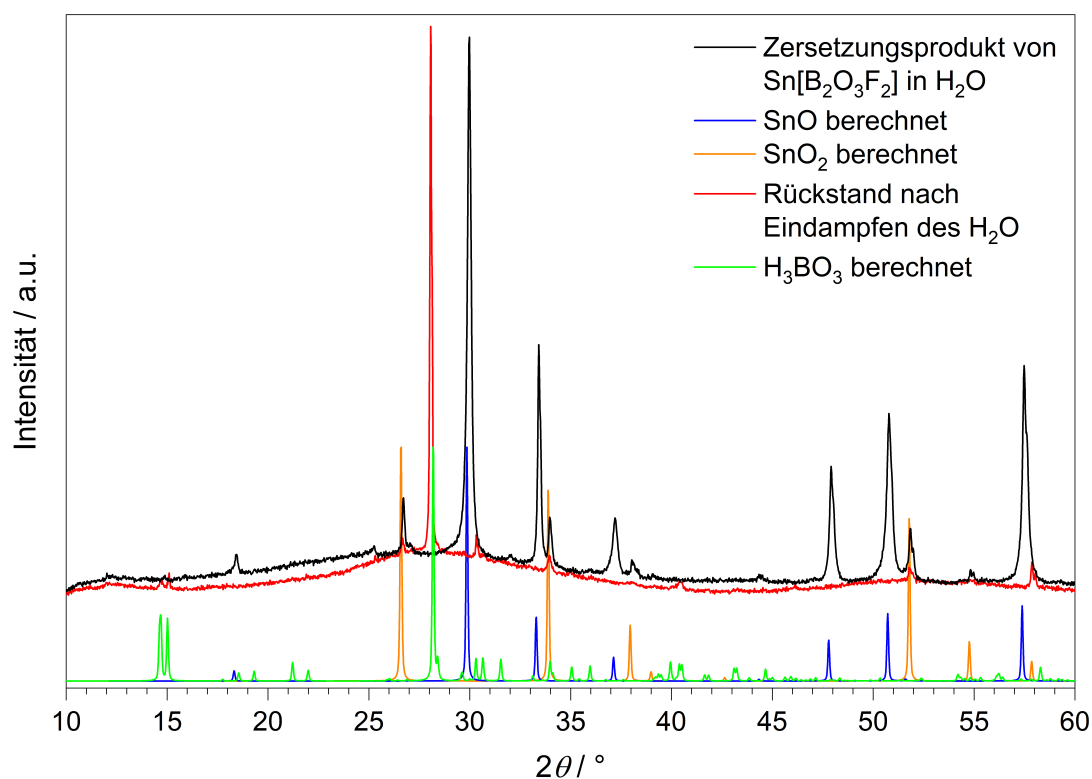


Abbildung 8.36: Pulverdiffraktogramme des getrockneten Rückstandes aus der Zersetzung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ in Wasser (schwarz) und des Rückstandes aus dem abdekantierten und eingedampften Wasser (rot) sowie die berechneten Pulverdiffraktogramme von SnO (blau), SnO_2 (orange) und H_3BO_3 (grün).

8.3.8 Optische Charakterisierung

Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ (Abb. 8.37) zeigt eine relativ breite Absorptionskante im UV-Bereich. Die daraus bestimmte optische Bandlücke beträgt ca. 5.1 eV. Dieser Wert korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen von Dr. F. Pielhofer. Diese ergeben Werte von 4.97 eV (FPLO, PBE) bzw. 5.19 eV (CRYSTAL, HSE06). Sn^{2+} -Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Aufgrund der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P31m$ (Nr. 157), welche grundsätzlich nichtlinear-optische Effekte zulässt, wurde $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ von Prof. Dr. B. Winkler diesbezüglich charakterisiert. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ zeigt *Second Harmonic Generation* (SHG) mit einer 18.7-fachen Intensität in Relation zu Quarz. Als weitere Referenzmaterialien wurden Korund (Al_2O_3 , zentrosymmetrisch), Bariumtitanat (BaTiO_3) und KDP (KH_2PO_4) vermessen. Die Daten der Messreihe wurden auf die SHG-Intensität von Quarz normiert (Tabelle 8.22).

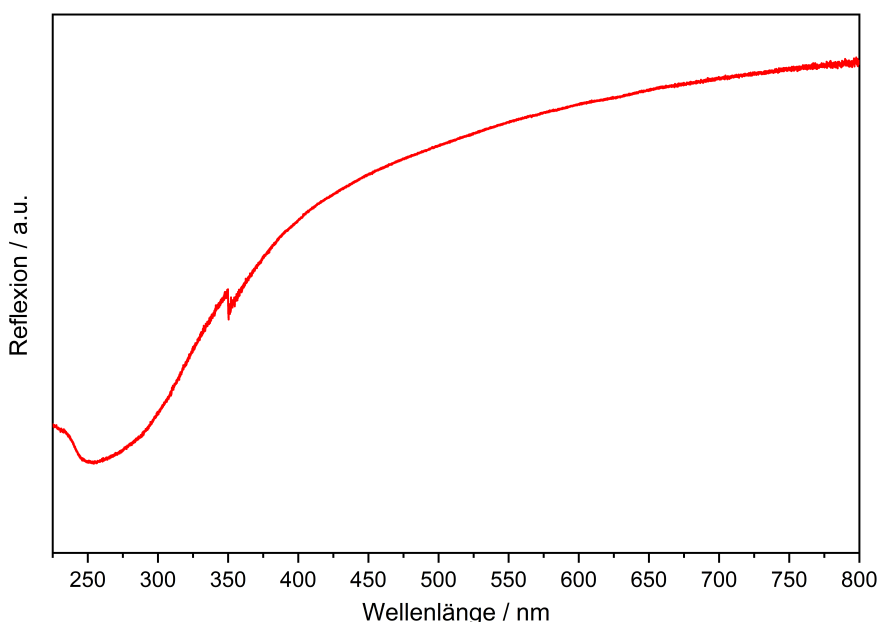


Abbildung 8.37: UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$; das Messartefakt bei 350 nm entsteht durch den Lampenwechsel während der Messung.

Tabelle 8.22: Beobachtete SHG-Intensitäten von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ sowie den untersuchten Referenzverbindungen

Verbindung	relative SHG-Intensität
$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	18.7
Korund	0
Quarz	1
KH_2PO_4 (KDP)	16.9
BaTiO_3	19.7

9 Diskussion

9.1 Syntheseerfahrungen

9.1.1 Wolframate

Die Darstellung von polykristallinen Proben der in dieser Arbeit untersuchten Wolframate $M_2\text{WO}_5$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) und $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ erfolgte durch Festkörpersynthesen. Dabei wurde als Wolframquelle ausschließlich WO_3 genutzt, welches mit dem Nitrat (Sr), Carbonat (Ba) bzw. Oxid (Pb) der Metallkationen verrieben und erhitzt wurde. Abgesehen von den Edukten unterscheiden sich die Synthesebedingungen der $M_2\text{WO}_5$ -Wolframate weitgehend von denen des $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$. Erstere wurden bei 910–1150 °C im offenen oder abgedeckten Tiegel an Luft bzw. im Stickstofffluss dargestellt. Dabei musste das Verhältnis der Edukte exakt auf deren reale Reinheit abgestimmt werden, damit die Strichphasen phasenrein erhalten werden konnten. $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ hingegen trat regelmäßig auch in Proben auf, deren $M : \text{W}$ -Verhältnis 2 : 1 statt 5 : 1 betrug. Für die phasenreine Synthese war die Reaktion im Silbertiegel in einer evakuierten Silicaglasampulle bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von 650 °C notwendig. Diese Unterschiede sind vermutlich den unterschiedlichen Strukturen (zu Ketten kondensierte WO_6 -Oktaeder in $M_2[\text{WO}_5]$ bzw. nichtkondensierte WO_6 -Oktaeder in $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$) zuzuschreiben. In Bezug auf die thermische Stabilität unterscheiden sich die Erdalkaliwolframate von den Bleiwolframat. Erstere liegen auch nach dem Erhitzen auf 1500 °C noch unverändert vor, wohingegen $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ sich im Bereich 300–450 °C in $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ umwandelt, welches wiederum bei 900 °C schmilzt [91]. $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ zersetzt sich oberhalb von 890 °C.

Beachtenswert sind die Synthesen der Einkristalle dieser Wolframate. Große Einkristalle von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ wurden aus den Reaktionen der $M\text{WO}_4$ -Wolframate mit den Fluoriden MF_2 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) bei 1200 °C (Sr) bzw. 1000 °C (Ba) im Platintiegel an Luft erhalten. Die erhaltenen Proben bestanden vollständig aus großen Kristallen, die scheinbar aus einer Schmelze auskristallisiert waren. Eine pulverige, polykristalline Phase wurde nicht beobachtet.

Einkristalle von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ wurden aus einer Probe von Pb_2WO_5 erhalten, welche gemeinsam mit dem Flussmittel LiF auf 800 °C erhitzt wurde. Während die Existenz einer Hoch- sowie einer Tieftemperaturphase in Pb_2WO_5 bereits bekannt war und die Kristallstruktur der HT-Phase $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ auch bereits aus Pulverdaten gelöst worden war, konnten in dieser Arbeit erstmals Einkristalle beider Phasen erhalten und mittels Röntgeneinkristalldiffraktion bei Raumtemperatur untersucht werden. Das Verhalten der HT-Phase beim Abkühlen ist stark von der Größe der Kristallite abhängig. Kleine Kristallite verbleiben auch bei Raumtemperatur in der HT-Phase und waren groß genug für die strukturelle Charakterisierung. Unerwarteterweise war in diesem Fall die Darstellung geeigneter Einkristalle der TT-Phase eine Herausforderung, da die

Edukte für eine Reaktion immer über die Phasenumwandlungstemperatur im Bereich 300–450 °C erhitzt werden müssen und große Kristallite der sich dabei bildenden HT-Phase beim Abkühlen üblicherweise zu einem polykristallinen Pulver zerfallen. Dies konnte verhindert werden, indem die Probe von 500 °C (folglich noch in der HT-Phase) durch eintauchen in Wasser rapide abgekühlt wurde. Dies scheint zunächst ungewöhnlich, da rekonstruktive Phasenumwandlungen, wie die hier Vorliegende, üblicherweise langsam ablaufen. Das Verhalten lässt sich jedoch durch die Bildung einer geringeren Anzahl an Rekristallisationskeimen und dadurch größeren Domänen mit einer Orientierung und schließlich größeren Kristalliten der TT-Phase beim rapiden Abkühlen erklären.

9.1.2 Die Rolle des HPN₂ bei der Synthese von Sr₆(BO₃)₃BN₂

Zur Darstellung einer röntgenografisch phasenreinen polykristallinen Probe des ersten Oxonitridoborats, bei dem sowohl Oxoborateinheiten (BO₃) als auch Nitridoborateinheiten (BN₂) voneinander separiert vorliegen, Sr₆(BO₃)₃BN₂:Eu²⁺, war neben SrO, Eu₂O₃, H₃BO₃ und BN auch HPN₂ notwendig. Vermutlich dient es als „Stickstoff-Lieferant“ und „katalysiert“ die Bildung der linearen BN₂-Einheiten. Möglicherweise nach der Synthese in amorphem Zustand vorliegende P-N-Verbindungen würden auch die Differenz zwischen beobachteter (3.6 %) und rechnerisch erwarteter (2.6 %) Massenzunahme in der TGA an synthetischer Luft erklären. Diese Massenzunahme beruht auf der Oxidation der BN₂-Einheiten zu BO₃ und somit der Bildung von Sr₃(BO₃)₂ aus Sr₆(BO₃)₃BN₂. Jung *et al.* berichten von einer Verbindung mit identischer Summenformel (Sr₃B₂O_{6- $\frac{3}{2}x$} N_x:Eu²⁺; $x = 1$) [120]. Den Stickstoffgehalt des Produktes definieren die Autoren dabei über das Verhältnis von H₃BO₃ zu BN. Als Strontiumquelle wird ebenfalls SrO eingesetzt. Jedoch wurde von den Autoren keine Strukturanalyse präsentiert und die gezeigten Pulverdiffraktogramme zeigen mit steigendem Stickstoffgehalt zunehmend bekannte Fremdphasen.

9.1.3 Synthesen mit fluorhaltigen Edukten

Bereits der erfolgreiche Einsatz von LiF, SrF₂ und BaF₂ bei der Darstellung von Einkristallen der (reinen Oxo-) Wolframate zeigt, dass fluorhaltige Edukte durchaus eine interessante Option sein können, auch wenn der Einbau von Fluor in die Zielverbindung gar nicht gewünscht ist. Dies ist insbesondere der Fall, wenn sich das Zielprodukt mit herkömmlichen bzw. den logisch erscheinenden Edukten nicht darstellen lässt. Die Synthese eines Antimonborates aus Antimonoxid und B₂O₃ oder H₃BO₃ wurde mit Sicherheit bereits mehrere Male versucht, gelang jedoch offensichtlich bislang nicht. Durch die Reaktion von SbF₃ mit B₂O₃ konnte in dieser Arbeit erstmals SbB₃O₆ synthetisiert werden. Dabei enthält das Reaktionsprodukt kein Fluor und konnte mit hoher Ausbeute und röntgenografisch phasenrein dargestellt werden. Dies dürfte vor allem der „Abgangsgruppe“ BF₃ geschuldet sein, welche das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt und so eine „saubere“ Synthese erlaubt.

Insbesondere das System SnF₂–B₂O₃ hat sich als sehr ergiebig erwiesen. In dieser Arbeit konnten zwei Zinnboratfluoride und ein Zinnfluorooxoborat strukturell aufgeklärt werden sowie die Existenz einer noch nicht näher charakterisierten Verbindung nachgewiesen werden. Die hohe Reaktionsfreudigkeit dieser Eduktpaarung beruht wohl auf

dem „Zusammenspiel“ derer Schmelzpunkte, die mit 213 °C (SnF_2) bzw. ca. 470 °C (B_2O_3) nur rund 250 °C differieren. Bei den in dieser Arbeit behandelten Erdalkalifluorooxoboraten $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ und $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ hingegen wurden die entsprechenden Tetrafluoroborat-Salze $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ als Edukte eingesetzt. Diese zersetzen sich im Bereich 200–420 °C [10] und somit im relevanten Temperaturbereich unter 600 °C. Die Erdalkalifluoride hingegen sind mit Schmelzpunkten von 1423 °C (CaF_2), 1473 °C (SrF_2) bzw. 1355 °C (BaF_2) thermisch deutlich stabiler und benötigen wesentlich höhere Synthesetemperaturen um an einer Festkörperreaktion teilzunehmen. Da die notwendigen Temperaturen deutlich über dem Bereich liegen, in dem die bislang bekannten Fluorooxoborate thermisch stabil sind, ist eine direkte Synthese solcher Verbindungen aus den Erdalkalifluoriden nicht zu erwarten.

9.1.4 Zur Unterscheidung von Sauerstoff, Stickstoff und Fluor

Bei der Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen, die neben Sauerstoff auch Fluor oder Stickstoff enthalten, ist die Differenzierung zwischen diesen Elementen und die korrekte Zuordnung zu den gefundenen Atompositionen essenziell. In dieser Arbeit betraf dies sowohl das Oxonitridoborat als auch die Boratfluoride und Fluorooxoborate. Aufgrund ihres ähnlichen Ionenradius und der ähnlichen Anzahl an Elektronen weisen Sauerstoff-, Fluor- und Stickstoffatome auch nahezu identische atomare Streufaktoren auf und sind in der Röntgeneinkristallstrukturanalyse nicht mit der notwendigen Sicherheit unterscheidbar. Daher sind ergänzende Charakterisierungsmethoden notwendig, um das grundsätzliche Vorliegen und die Bindungssituation dieser Elemente zu bestimmen und so auf die exakte Position in der Kristallstruktur schließen zu können.

Einen Hinweis auf das Vorliegen einzelner Elemente in der Probe kann die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) geben. Für die Unterscheidung solch leichter Elemente wie Bor, Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff sind jedoch nicht alle EDX-Spektrometer ausreichend sensitiv, was auch den Einsatz dieser Methode in der vorliegenden Arbeit verhinderte. Außerdem ist dadurch keine verlässliche Quantifizierung der Verhältnisse der einzelnen Elemente zueinander und auch keine Aussage über die Lage der jeweiligen Elemente in der Struktur möglich.

Hinweise auf die Zuordnung der Elemente zu den Atompositionen ergeben sich oftmals aus der Bindungssituation und der für Festkörperverbindungen geforderten Elektroneutralität. Beispielsweise liegt es in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ nahe, dass den zwischen den Boratomen verbrückenden Atomen Sauerstoff zugeordnet wird, während sämtlichen terminalen Positionen an den tetraedrisch umgebenen Boratomen Fluor zugeordnet wird. Statt einem Fluoratom könnte sich jedoch auch eine Hydroxylgruppe an dieser Stelle befinden, da Wasserstoffatome leicht in der Restelektronendichte untergehen. Hier gibt die Infrarotspektroskopie einen ersten Hinweis zur Unterscheidung von Fluor und Hydroxyl. Da die $\nu(\text{OH})$ -Banden starke Signale im Infrarotspektrum verursachen, kann ein Vorliegen dieser bei Abwesenheit der charakteristischen Banden ausgeschlossen werden.

Auch Stickstoff und Sauerstoff besetzen häufig unterschiedliche charakteristische Positionen in Abhängigkeit von der Bindungssituation. Wie das Beispiel $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ zeigt (siehe Abschnitt 8.1.3), kann jedoch nicht automatisch davon ausgegangen werden, dass bei drei Bindungen zu netzwerkbildenden Kationen ein Stickstoffatom vorliegt. In einigen Fällen befinden sich auch Sauerstoffatome in dieser Bindungssituation.

In der Verbindungsklasse der Oxonitridosilicate kommt daher üblicherweise eine rechnerische Bestimmung der Elementzuordnung auf Basis von MAPLE-Berechnungen zum Einsatz. Anhand der partiellen Madelungfaktoren (PMF) ist in beschränktem Umfang eine Zuordnung einzelner Elemente oder auch einer Mischbesetzung zu Atompositionen möglich [205]. Die PMF liegen innerhalb einer Verbindungsklasse für eine Atomsorte in ähnlicher Koordinationsumgebung im selben Bereich [112, 206]. Somit lässt sich z.B. Stickstoff von Sauerstoff unterscheiden.

Aufgrund der Fehlordnung der linearen BN_2 -Einheiten war eine sinnvolle MAPLE-Berechnung und somit auch eine Unterscheidung von Sauerstoff- und Stickstoffatomen bei $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ nicht möglich. In diesem Fall konnten die BN_2 -Einheiten durch das unterschiedliche thermische Verhalten in oxidativer und inerter Atmosphäre in TGA-Experimenten nachgewiesen werden. Details siehe Abschnitt 6.5.

Auch zur Unterscheidung von Fluorooxoboraten und Boratfluoriden eignet sich die Bestimmung der partiellen MAPLE-Faktoren nicht, wie das Beispiel $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ verdeutlicht. In dieser Struktur könnte das Fluoratom alternativ zur im Abschnitt 7.1 beschriebenen isolierten Position auch eine der terminalen Atompositionen am tetraedrisch koordinierten Boratom einnehmen und dementsprechend ein Oxidion statt dem Fluoridion auf der isolierten Position sitzen (Abb. 9.1).

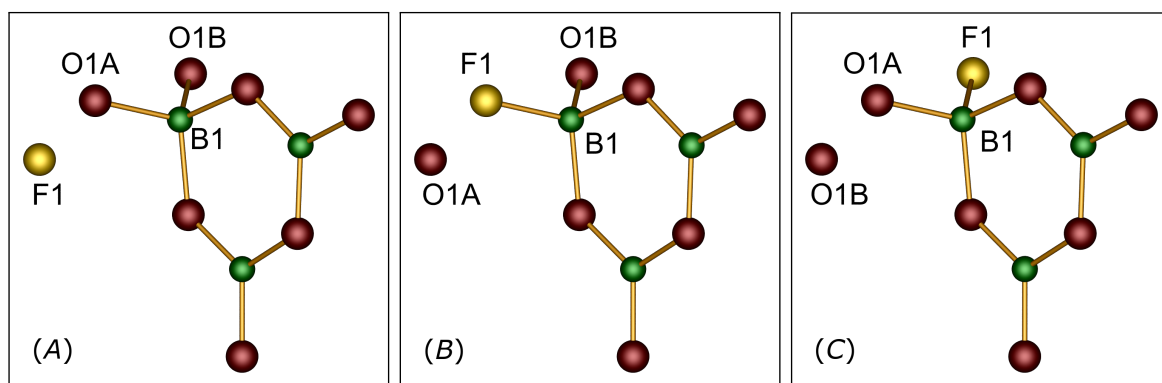


Abbildung 9.1: Denkbare Besetzungen der isolierten Atomposition und der terminalen Positionen an B1 in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$; Konfiguration A entspricht der Darstellung als Boratfluorid in Abschnitt 7.1, wohingegen bei den Konfigurationen B und C ein Fluorooxoborat vorliegen würde; Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Analog zur Vorgehensweise bei den Oxonitridosilicaten wurden jeweils MAPLE-Berechnungen mit den drei Konfigurationen durchgeführt. Zur Bestimmung der charakteristischen Bereiche der PMF-Werte wurden auch MAPLE-Berechnungen für diverse Referenzverbindungen aus den Verbindungsklassen Boratfluoride, Boratoxide, Borate, Fluoride, Fluorooxoborate und Wolframate durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Zunächst fällt auf, dass die Positionierung des Fluoratoms in $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ keinen nennenswerten Einfluss auf die PMF-Werte der O_{br} , $\text{O}_{\text{term}}@B_{\Delta}$ und $\text{O}_{\text{term}}@B_{\square}$ Atome hat. Deren PMF-Werte liegen wie auch die von $\text{F}_{\text{term}}@B_{\square}$, O_{iso} und F_{iso} im selben Bereich wie in den Referenzverbindungen. Dementsprechend sind alle drei Konfigurationen von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ laut den MAPLE-Berechnungen sinnvoll, wodurch die aussagekräftige Bestimmung der korrekten Position des Fluoratoms mit dieser Methode nicht möglich ist. Auch die Abweichungen der MAPLE-Werte von denen der binären Referenzverbindungen SnO , SnF_2 und B_2O_3 sind mit $\Delta = 1.55\%$

(Konfiguration *B*) bzw. $\Delta = 1.13\%$ (Konfiguration *C*) zwar größer als bei $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (Konfiguration *A*; $\Delta = 0.20\%$, vgl. Abschnitt 7.1.4), liegen jedoch nicht signifikant über der Marke von 1% , so dass auch dies höchstens als Hinweis auf das Vorliegen eines Boratfluorids dienen kann.

Eine Charakterisierungsmethode, mit der die Sauerstoff- und Fluorpositionen mit hoher Sicherheit unterschieden werden können ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Dabei können die Elemente aufgrund der unterschiedlichen Quadrupolkopplung unterschieden werden und auch die chemische Umgebung der Atome hat Einfluss auf das Signal, woraus wiederum eine Bestimmung der Position in der Kristallstruktur möglich wird, insbesondere ob das Atom kovalent gebunden oder isoliert vorliegt. Dies ist grundsätzlich auch für Stickstoff möglich.

Tabelle 9.1: Partielle MAPLE-Werte (PMF) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ von Sauerstoff und Fluor in den drei denkbaren Konfigurationen von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ sowie diversen Referenzverbindungen aus den Verbindungsklassen Boratfluoride, Boratoxide, Borate, Fluoride, Fluorooxoborate und Wolframate.

Verbindung	O _{br}	O _{term} @B _Δ	O _{term} @B _□	F _{term} @B _□	O _{iso}	F _{iso}
$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (<i>A</i>)	724–785	592–594	491–506			96
$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (<i>B</i>)	740–777	594–624	503	186	327	
$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (<i>C</i>)	745–773	584–609	546	167	355	
$\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$	698–803	578				103
$\text{BaAl}(\text{BO}_3)\text{F}_2$ [139]		652				132
$\text{BaBi}(\text{BO}_3)\text{O}$ [207]		604–627			410	
$\text{Co}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [208]		662–671			555–570	
$\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ [133]		604				
SbB_3O_6	709–723	640				
SrF_2 [209]						117
$\text{Li}[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}]$ [152]	737–793			168		
$\text{Li}_2[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]$ [153]	756–795			169–173		
$\text{Li}_2[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]$ [154]	751–785			178–181		
$\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6)$ [165]	773–776			173–179		
$\text{Bi}[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]$ [159]	690–708		598	167		
$\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$			616–637 (@WO ₄)		314	
$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$			539–604 (@WO ₆)		332–383	

O/F_{br/term}: verbrückende/terminale Sauerstoff-/Fluoratome;

B_Δ/B_□: trigonal-planar/tetraedrisch umgebene Boratome;

O_{iso}/F_{iso}: Sauerstoff-/Fluoratome ohne kovalente Bindung

9.2 Die strukturelle Verzerrung von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ im Vergleich zu $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$

Wie in Abschnitt 4.1 dargelegt unterscheiden sich $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ strukturell nur in Details. Während $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ auf den ersten Blick in der Raumgruppe $Pnma$ zu kristallisieren scheint, ergibt sich bei genauer Betrachtung der Röntgenstrukturanalysedaten die Raumgruppe $Pna2_1$. $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ hingegen kristallisiert eindeutig in der Raumgruppe $Pnma$. Die im Vergleich zur Bariumverbindung verringerte Symmetrie von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ drückt sich vor allem in einer Verkippung der WO_6 -Oktaeder in den Wolframketten relativ zueinander aus. Die Ursache dafür dürfte in den unterschiedlichen Ionenradien von Strontium und Barium liegen. Bei Betrachtung der Lage der Bariumkationen in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ (Abb. 9.2) zeigt sich, dass diese in etwa in der Ebene der Sauerstoffatome OT1 und OT2 liegen, welche die Spitzen der zu Ketten verknüpften WO_6 -Oktaeder bilden. Die Abstände OT1–OT1 bzw. OT2–OT2 entsprechen dem Zellparameter $b = 5.71420(10) \text{ \AA}$. Der Vergleich mit der doppelten Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von Barium und Sauerstoff zeigt, dass diese mit einem Wert von 5.80 \AA nur minimal größer als b ist und Barium dementsprechend ideal in die sich ergebende Lücke zwischen den Spitzen der symmetrisch angeordneten WO_6 -Oktaeder passt.

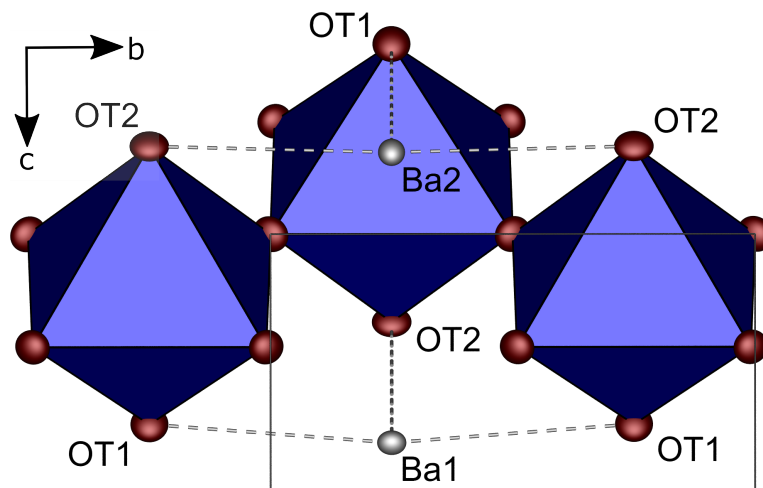


Abbildung 9.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ in Blickrichtung $[100]$; die gestrichelten Linien zeigen ausgewählte Ba–O-Abstände; Barium grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt.

Da Strontium mit einem effektiven Ionenradius nach *Shannon* [83] von 1.36 \AA hingegen deutlich kleiner ist als Barium (1.52 \AA), muss sich die anionische Teilstruktur in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ relativ zu der in $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ verzerren, um eine elektrostatisch konsistente Kristallstruktur zu bilden. Der Vergleich der interatomaren Abstände und Winkel innerhalb der WO_6 -Oktaeder der beiden Verbindungen zeigt, dass diese nahezu identisch sind (Tabelle 9.2). Dementsprechend muss die Lücke durch das Verkappen der Oktaeder verkleinert werden. Dadurch ergibt sich in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ ein O2–O2- bzw. O3–O3-Abstand, der wieder dem Zellparameter $c = 5.5391(3) \text{ \AA}$ (entsprechend der Standardaufstellung von $Pna2_1$; analog zu Zellparameter b in $Pnma$) und somit der doppelten Summe der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [83] von Strontium und Sauerstoff von 5.49 \AA entspricht (Abb. 9.3).

Tabelle 9.2: Interatomare Abstände und Winkel innerhalb der WO_6 -Oktaeder in $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$; Standardabweichungen in Klammern

$\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$		$\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$	
Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
W1–O1 (2×)	2.040(7)–2.112(7)	W1–OB (2×)	2.08982(9)
W1–O2	1.858(3)	W1–OT1	1.860(2)
W1–O3	1.948(3)	W1–OT2	1.945(2)
W1–O4	1.829(5)	W1–OT3 (2×)	1.8335(18)
W1–O5	1.819(5)		
$\varnothing(\text{W1–O})$	1.93(11)	$\varnothing(\text{W1–O})$	1.94(11)
Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
O–W–O ^{a)}	76.3(2)–101.82(19)	O–W–O ^{a)}	84.11(5)–97.42(11)
O–W–O ^{b)}	161.17(17)–173.2(2)	O–W–O ^{b)}	164.47(11)–174.19(6)
W–O _{br} –W	167.8(2)	W–O _{br} –W	180
$\varnothing(\text{O–W–O})$	89.8 ^{a)} ; 169.0 ^{b)}	$\varnothing(\text{O–W–O})$	89.8 ^{a)} ; 170.9 ^{b)}

^{a)}: benachbarte Sauerstoffatome; ^{b)}: gegenüberliegende Sauerstoffatome;

O_{br}: verbrückendes Sauerstoffatom

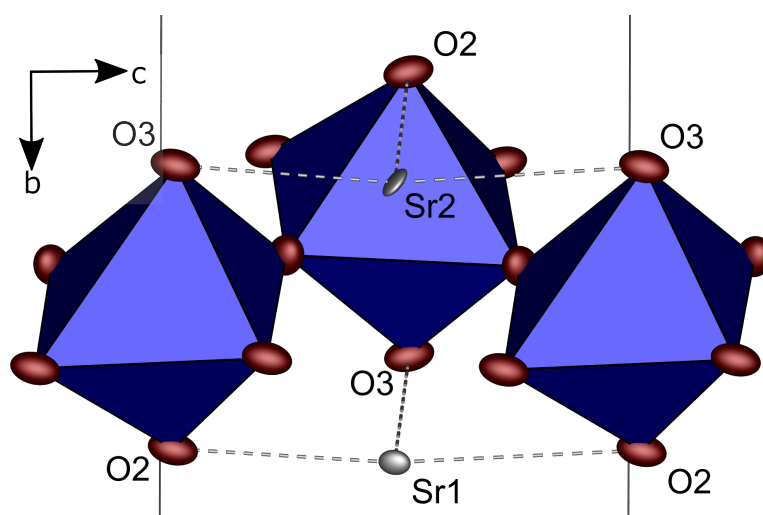


Abbildung 9.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ in Blickrichtung $[100]$; die gestrichelten Linien zeigen ausgewählte Sr–O-Abstände; Strontium grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt.

9.3 Strukturelle Betrachtungen zu $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$

Mit $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ wurde in dieser Arbeit das erste Oxonitridoborat dargestellt und charakterisiert, bei dem sowohl Oxoborateinheiten (BO_3) als auch Nitridoborateinheiten (BN_2) voneinander separiert vorliegen. Im Gegensatz dazu liegen bei den bislang bekannten Oxonitridoboraten Boratome mit gemischt kovalenten Bindungen zu Sauerstoff und Stickstoff vor. Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ wurde im Abschnitt 6.3 ausführlich beschrieben und weist trotz unterschiedlicher Summenformeln eine strukturelle Ähnlichkeit zu den Boratfluoriden $\text{ABa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$), die von *Zhao et al.* beschrieben wurden [210], sowie der Verbindung $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{0.25}(\text{CN}_2)\text{O}_{1.25}$ [211] auf. Alle diese Verbindungen kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4/mcm$ mit ähnlich großen Zellparametern (Tabelle 9.3). Auch das Verhältnis a/c liegt mit Werten von 0.905–0.911 in einem sehr engen Bereich. Das geringere Zellvolumen von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ ist vornehmlich auf den geringeren Ionenradius von Strontium im Vergleich zu Barium zurückzuführen.

Tabelle 9.3: Zellparameter von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ im Vergleich zu den strukturell verwandten Verbindungen; alle Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $I4/mcm$; Standardabweichungen in Klammern

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Z	Zellvolumen / \AA^3
$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$	12.8173(3)	14.0740(5)	8	2312.12(14)
$\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$	13.5709(6)	14.9908(13)	4	2760.8(3)
$\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$	13.6443(9)	15.021(2)	4	2796.5(5)
$\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{0.25}(\text{CN}_2)\text{O}_{1.25}$	13.566(2)	14.884(3)	4	2739.1(8)

Alle Verbindungen weisen eine gleichartige Schichtstruktur in $[001]$ -Richtung auf (vgl. Abb. 9.4 rechts und Abb. 6.3) und unterscheiden sich lediglich im Inhalt der oktagonalen Kanäle, welche im Zentrum und den Ecken der Elementarzelle in $[001]$ -Richtung verlaufen und von Strontium- bzw. Bariumatomen gebildet werden (Abb. 9.4 links). Erwartungsgemäß ist der Durchmesser dieser Kanäle bei $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ mit 5.50 Å etwas geringer als bei $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (5.89 Å), $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (5.81 Å) und $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{0.25}(\text{CN}_2)\text{O}_{1.25}$ (5.82 Å).

Bei $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ befinden sich ausschließlich lineare BN_2 -Einheiten in den Kanälen, welche trotz der Fehlordnung immer in der (001) -Ebene liegen (Abb. 9.5 links). In $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ hingegen alternieren fehlgeordnete BO_3 - und NaF_4O -Einheiten in $[001]$ -Richtung (Abb. 9.5 mitte). Die Natriumatome werden von vier Fluor- und einem Sauerstoffatom in Form einer quadratischen Pyramide koordiniert. Die BO_3 -Einheit ist entweder in $[001]$ - oder $[00\bar{1}]$ -Richtung orientiert und rotiert zudem um die B–O-Bindung in $[001]$ -Richtung (in Abb. 9.5 mitte mit unterschiedlichen Farben der Bindungen dargestellt). In $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ ist die Anordnung der BO_3 - und NaF_4O -Einheiten nahezu identisch zur analogen Natriumverbindung, jedoch liegen die Lithium- und Boratome nicht in der (001) -Spiegelebene und weisen daher eine zusätzliche Splitposition auf (Abb. 9.5 rechts). In $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6(\text{WO}_6)_{0.25}(\text{CN}_2)\text{O}_{1.25}$ befinden sich fehlgeordnete und stark unterbesetzte WO_6 -Einheiten sowie fehlgeordnete CN_2 -Einheiten in den Kanälen [211].

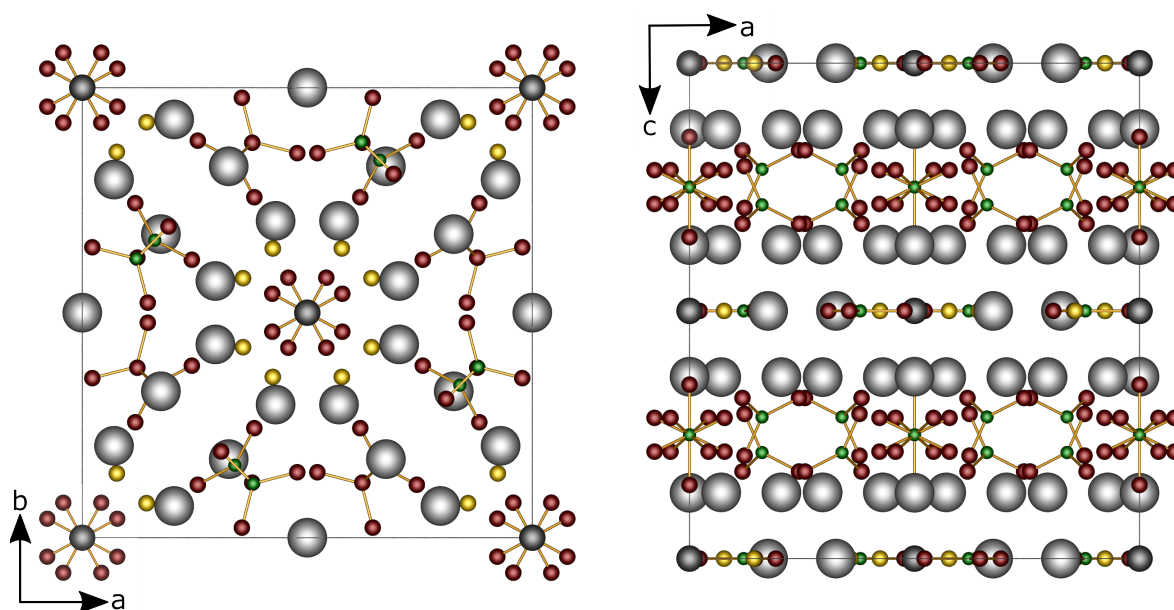


Abbildung 9.4: Kristallstruktur von $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ in Blickrichtung [001] (links) und [010] (rechts); diese unterscheidet sich von der analogen Lithiumverbindung nur durch die Anordnung der fehlgeordneten Borateinheiten; die Anordnung der Bariumkationen und der geordneten BO_3 -Einheiten entspricht der von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Barium grau, Natrium dunkelgrau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

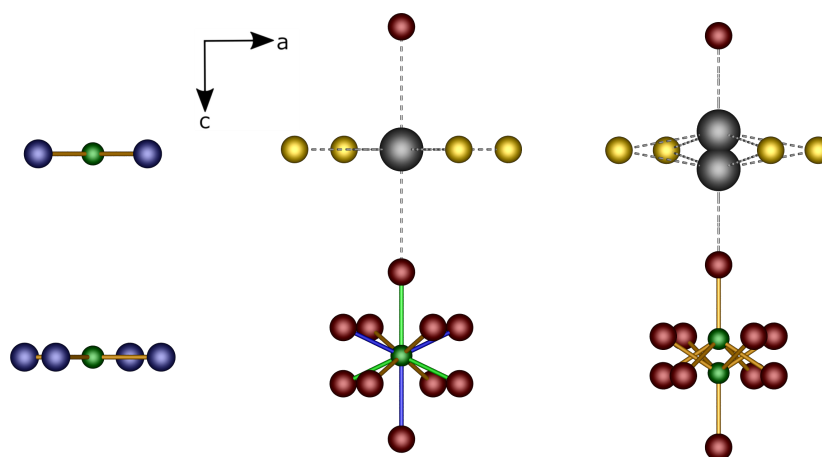


Abbildung 9.5: Anordnung der fehlgeordneten BN_2 -Einheiten in $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ (links) sowie der fehlgeordneten BO_3 -Einheiten und der Na/Li und F-Atome in $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (mitte) bzw. $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (rechts) in den oktagonalen Kanälen; Blickrichtung [010]; Natrium/Lithium dunkelgrau, Bor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo, Fluor gelb; alle gezeigten Stickstoff- und Sauerstoffatome sowie die Bor- und Lithiumatome der Lithiumverbindung sind unterbesetzt (SOF = 0.25–0.5).

Obwohl die Kristallstruktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ mit BO_3 und BN_2 aus nichtkondensierten Anionen besteht, weist die Verbindung bereits eine hohe thermische Stabilität von über 1200°C in Stickstoffatmosphäre auf. Grundsätzlich wäre in der Verbindungs-klasse der Oxonitridoborate auch das Vorliegen eines kondensierten Anionennetzwerks, beispielsweise aus Oxoborateinheiten, neben separat vorliegenden nichtkondensierten Nitridoborateinheiten denkbar. Dadurch könnte sich die thermische Stabilität weiter erhöhen.

9.4 Betrachtungen zur strukturellen Erweiterung der Fluorooxoborate

Die bislang bekannten Fluorooxoborate wurden bereits in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Über 60 % der Verbindungen sind SHG-aktiv und fast 80 % weisen eine Schichtstruktur auf. Um ein besseres Verständnis der erforderlichen Synthesebedingungen und geeigneter Edukte entwickeln zu können, sind diese in Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Während bei den Alkalimetallen neben den Tetrafluoroboraten auch die Fluoride eingesetzt werden können, entstehen Erdalkalifluorooxoborate nur bei Verwendung der Tetrafluoroborate. Dies dürfte auf die hohen Schmelzpunkte und die damit verbundene geringe Reaktionsfreudigkeit der Erdalkalifluoride zurückzuführen sein. SnF_2 und PbF_2 hingegen eignen sich mit ihren relativ niedrigen Schmelzpunkten gut für die Synthese entsprechender Fluorooxoborate. Als zusätzliche Borquellen eignen sich sowohl die Metaborate der Zielkationen als auch Bortrioxid. Die häufige Verwendung von Borsäure widerlegt die Annahme früherer Arbeiten, dass sich Fluorooxoborate nur unter vollkommenem Ausschluss von Protonen synthetisieren ließen [9].

In Bezug auf die Syntheseverfahren dominieren drei Methoden:

- Hydrothermalsynthesen bei Temperaturen $\leq 240^\circ\text{C}$ im PTFE-Autoklav wurden immer unter Verwendung von H_3BO_3 als Borquelle durchgeführt.
- Festkörpersynthesen bei Temperaturen $\geq 280^\circ\text{C}$ im offenen Platin- oder Korundtiegel an Luft kamen bislang ausschließlich bei Alkalimetallfluorooxoboraten zum Einsatz.
- Festkörpersynthesen im Temperaturbereich $280\text{--}620^\circ\text{C}$ im geschlossenen System führten bei der Hälfte aller bekannter Fluorooxoborate zum Ziel. Dabei wurden vor allem Silbertiegel in Silicaglasampullen unter Vakuum oder Argonatmosphäre eingesetzt. Oftmals ließen sich nur mit dieser Methode Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse darstellen.

Eine Vorhersage, welche Synthesemethode für ein neues System geeignet ist, lässt sich daraus nicht ableiten. Auch die Synthesetemperatur sowie die Reaktionsdauer sind nicht vorhersagbar. Eine gut geeignete Methode, um diese bei geringem Zeit- und Materialeinsatz für neue Systeme evaluieren zu können, ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Weitere Ausführungen diesbezüglich finden sich in Kapitel 11.

Tabelle 9.4: Übersicht über die Edukte und Synthesebedingungen der bislang bekannten Fluorooxoborate; teilweise wurden verschiedene Synthesen beschrieben, von denen jedoch nur eine (meistens für polykristalline Pulver) angegeben ist; die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind hervorgehoben

Verbindung	Edukte	Bedingungen	Zitation
Ba[BOF ₃]	Ba(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃	72 h @ 220 °C; PTFE-Autoklav	[158]
Bi[B ₂ O ₄ F]	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O, NaF, H ₃ BO ₃ , H ₂ O	72 h @ 200 °C; PTFE-Autoklav	[160]
Li ₂ [B ₃ O ₄ F ₃]	LiBF ₄ , LiBO ₂	500 h @ 280 °C; Ag-Tiegel in Silicaglasampulle; Argon	[154]
Pb[B ₅ O ₈ F]	PbF ₂ , NaBF ₄ , B ₂ O ₃	48 h @ 600 °C; Silicaglasampulle; Vakuum	[161]
Li ₂ Na _{0.9} K _{0.1} [B ₅ O ₈ F ₂]	LiF, NaBF ₄ , KBF ₄ , H ₃ BO ₃	280–380 °C; mehrmals gesintert; Luft/Vakuum	[162]
Li[B ₆ O ₉ F]	LiF, B ₂ O ₃	552 h @ 400 °C; Pellet, Au-Tiegel in Silicaglasampulle; Argon	[152]
Sn[B₂O₃F₂]	SnF ₂ , B ₂ O ₃	72 h @ 350 °C; Pellet, Ag-Tiegel in Silicaglasampulle; Vakuum	[163]
Pb[B ₂ O ₃ F ₂]	PbF ₂ , BF ₃ (C ₂ H ₇ N), H ₃ BO ₃	„low temperature solid-state reaction“	[164]
Na ₃ [B ₃ O ₃ F ₆]	NaBF ₄ , NaBO ₂	150 h @ 400 °C; Ag-Tiegel in Silicaglasampulle	[165]
K ₃ [B ₃ O ₃ F ₆]	KBF ₄ , KF, H ₃ BO ₃	10 h @ 400 °C; Pt-Tiegel; Luft	[166]
NH ₄ [B ₄ O ₆ F]	NH ₄ F, B ₂ O ₃	24 h @ 450 °C; Silicaglasampulle; Vakuum	[167]
Cs[B ₄ O ₆ F]	CsF, B ₂ O ₃	48 h @ 350 °C	[168]
Na[B ₄ O ₆ F]	NaBF ₄ , H ₃ BO ₃	48 h @ 350 °C; Pt-Tiegel	[169]
Rb[B ₄ O ₆ F]	RbBF ₄ , H ₃ BO ₃	72 h @ 350 °C; Pt-Tiegel; Luft	[170]
Cs _{0.5} K _{0.5} [B ₄ O ₆ F]	CsF, KBF ₄ , H ₃ BO ₃	72 h @ 350 °C; Pt-Tiegel; Luft	[170]
Cs _{0.5} Rb _{0.5} [B ₄ O ₆ F]	CsBF ₄ , RbF, H ₃ BO ₃	72 h @ 400 °C; Pt-Tiegel; Luft	[170]
Ba[B₄O₆F₂]	Ba(BF ₄) ₂ , β-BaB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃	50 h @ 550 °C; Pellet, Ag-Tiegel in Silicaglasampulle; Vakuum	[171]
Ca[B ₄ O ₆ F ₂]	Ca(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃	20 h @ 620 °C; Silicaglasampulle; Vakuum	[172]
Sr[B ₄ O ₆ F ₂]	Sr(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃	20 h @ 620 °C; Silicaglasampulle; Vakuum	[172]
Ca[B ₅ O ₇ F ₃]	Ca(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃	168 h @ 240 °C; PTFE-Autoklav	[173]
Sr[B₅O₇F₃]	Sr(BF ₄) ₂ , B ₂ O ₃	500 h @ 500 °C; BN-Tiegel in Silicaglasampulle; Argon	
Li ₂ [B ₆ O ₉ F ₂]	LiBF ₄ , B ₂ O ₃	500 h @ 400 °C; Ag-Tiegel in Silicaglasampulle; Argon	[153]
Na ₂ [B ₆ O ₉ F ₂]	NaBF ₄ , NaBO ₂ · 4 H ₂ O, H ₃ BO ₃	24 h @ 400 °C; Al ₂ O ₃ -Tiegel; Luft	[176]
NaRb[B ₆ O ₉ F ₂]	NaF, RbF, B ₂ O ₃	20 h @ 470 °C; Silicaglasampulle; Vakuum	[177]

Das Verhältnis von Bor, Sauerstoff und Fluor hingegen zeigt eine gewisse Regelmäßigkeit. In Abb. 9.6 sind die entsprechenden Dreiecksdiagramme für die bekannten Summenformeln der Fluorooxoborate mit einwertigen (links) bzw. zwei- und dreiwertigen Kationen (rechts) dargestellt. Die Zuordnung der Markierungen zu den Summenformeln erfolgt in Tabelle 9.5.

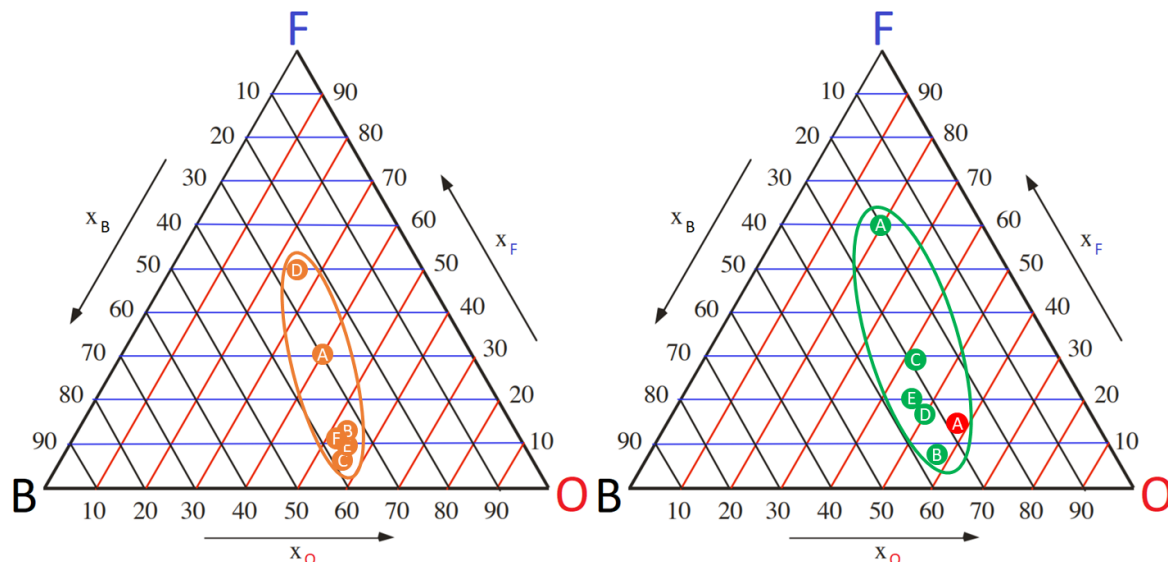


Abbildung 9.6: Dreiecksdiagramme der Verhältnisse von Bor, Sauerstoff und Fluor in den bislang bekannten Fluorooxoboraten einwertiger (links) und zweiwertiger (rechts) Kationen; die rote Markierung im rechten Diagramm entspricht $\text{Bi}[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]$, dem bislang einzigen bekannten M^{III} -Fluorooxoborat.

Tabelle 9.5: Zuordnung der bislang bekannten Fluorooxoborate zu den Markierungen in Abb. 9.6

Bezeichnung	Summenformel	M^{I}	Zitation
A	$M^{\text{I}}_2[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]$	Li	[154]
B	$M^{\text{I}}_3[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}_2]$	Li, Na, K	[162]
C	$M^{\text{I}}[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}]$	Li	[152]
D	$M^{\text{I}}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]$	Na, K	[165, 166]
E	$M^{\text{I}}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]$	NH_4 , Na, K, Cs, Rb	[167–170]
F	$M^{\text{I}}_2[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]$	Li, Na, Rb	[153, 176, 177]
Bezeichnung	Summenformel	M^{II}	Zitation
A	$M^{\text{II}}[\text{BOF}_3]$	Ba	[158]
B	$M^{\text{II}}[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}]$	Pb	[161]
C	$M^{\text{II}}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	Sn, Pb	[163, 164]
D	$M^{\text{II}}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$	Ca, Ba, Sr	[171, 172]
E	$M^{\text{II}}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$	Ca, Sr	[173–175]
Bezeichnung	Summenformel	M^{III}	Zitation
A	$M^{\text{III}}[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]$	Bi	[159, 160]

Der molare Anteil am gesamten Anion liegt mit 20–40 % für Bor und 20–60 % für Sauerstoff in einem relativ engen Bereich. Lediglich der Anteil an Fluor streut mit 5–60 %

etwas stärker. Dementsprechend ist im Bereich der Markierungen mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, neue Fluorooxoborate zu finden, zu rechnen. Verbindungen mit deutlich anderer Zusammensetzung sind jedoch nicht grundsätzlich auszuschließen, wie die Verbindungen $M^I_3[B_3O_3F_6]$ ($M^I = \text{Na, K}$) und $M^{II}[BOF_3]$ ($M^{II} = \text{Ba}$) zeigen, deren Positionen in den Dreiecksdiagrammen deutlich von den jeweils restlichen Verbindungen abweichen.

Erwartungsgemäß tendieren die Verbindungen mit Netzwerkstruktur zu einem geringeren Fluoranteil. Dieser ist jedoch nicht der alleinige ausschlaggebende Faktor, wie das Beispiel $M^I_2[B_6O_9F_2]$ ($M^I = \text{Li, Na, Na/Rb}$) zeigt. Während die Lithiumverbindung eine Netzwerkstruktur aufweist, bilden die beiden anderen Verbindungen bei analogen Summenformeln Schichtstrukturen.

Eine Methode, die gerne von anderen auf dem Gebiet der Fluorooxoborate forschenden Gruppen eingesetzt wird, ist das „*rational design*“ [164, 168, 175, 189]. Ausgehend von bekannten Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen werden dabei durch Austausch sowie Hinzufügen und Entfernen von Baueinheiten mögliche neue Materialien mit erwarteter ähnlicher Struktur in der Theorie entworfen und deren Eigenschaften mit rechnerischen Methoden bestimmt.

Mit dieser Methode wurde auch die Existenz von $\text{Ba}[B_4O_6F_2]$ von *Liang et al.* vorhergesagt [189]. Ausgehend von $RE(B_4O_6(OH)_2)Cl$ ($RE = \text{Pr, Nd, [190] La, Ce, Pu [191–193]}$) entwarfen die Autoren eine Kristallstruktur von $\text{Ba}[B_4O_6F_2]$ in der Raumgruppe Cc (Abb. 9.7 oben). Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, kristallisiert $\text{Ba}[B_4O_6F_2]$ - im Gegensatz zur Vorhersage - jedoch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 9.7 unten). Dabei zeigen die Fluoratome zu beiden Seiten der Boratschichten aus der Ebene, anstatt in die selbe Richtung zu zeigen. Die Boratschichten sind auch deutlich stärker gewellt.

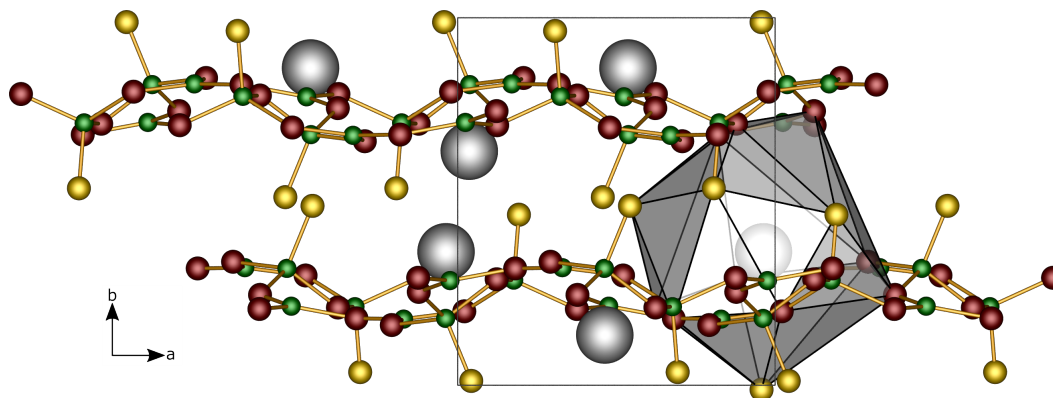
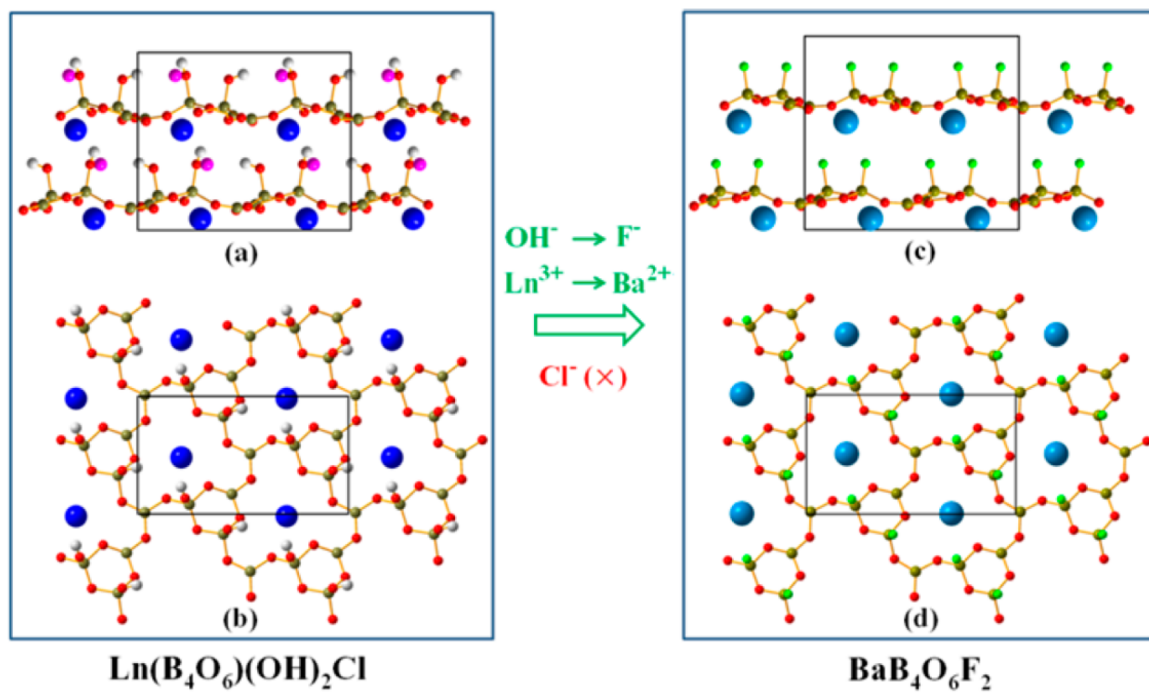


Abbildung 9.7: Oben: Vorhersage von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ mittels „*rational design*“ aus [189]; unten: reale Kristallstruktur von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ in Blickrichtung [001]; Barium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

9.5 Optische Eigenschaften der behandelten Verbindungen

In dieser Arbeit wurden mit dem Oxonitridoborat $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ und den Fluorooxoboraten $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ Verbindungen optisch charakterisiert, in denen neben Sauerstoffatomen auch Fluor- bzw. Stickstoffatome an der Koordinationsumgebung der Aktivatorionen beteiligt sind. Dabei ist jedoch mit dem formalen Austausch der koordinierenden Atome (z.B. Sauerstoff durch Fluor entsprechend einem Übergang von Oxoborat zu Fluorooxoborat) auch eine Änderung der Ladung des Anions und damit in den allermeisten Fällen auch eine starke Änderung der Kristallstruktur verbunden. Da die Kristallstruktur einen enormen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften seltenerd-dotierter Verbindungen besitzt [113], kann meistens die direkte Auswirkung der Substitution nicht konkret beschrieben werden und auch kein direkter Vergleich zu einer strukturell analogen Verbindung gezogen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass die Substitution von Sauerstoffatomen durch Fluor- bzw. Stickstoffatome grundsätzlich eine Verschiebung der Emissionswellenlänge in die erwartete Richtung bewirkt.

9.5.1 $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$

Die Summenformel von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ entspricht der von *Jung et al.* beschriebenen Verbindung $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_{6-\frac{3}{2}x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0 \dots 2$) für $x = 1$ [120]. Für $x = 0$ entspricht dies dem Oxoborat $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ [132, 133]. *Jung et al.* gehen davon aus, dass bei steigendem Anteil des Edukts BN in dieser Verbindung Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt wird. Dabei werden nur die Auswirkungen dieser partiellen Substitution auf die Lumineszenzeigenschaften betrachtet, jedoch nicht auf die Struktur. Es wird eine Verlagerung des Emissionsmaximums von 600 nm bei $x = 0$ zu 650 nm bei $x = 2$ für die Verbindungen, die bei einer maximalen Synthesetemperatur von 1200 °C erhalten wurden, beschrieben. Für $x = 1$ wird ein Emissionsmaximum von 615 nm angegeben, das mit den 618 nm nahezu übereinstimmt, welche in dieser Arbeit für $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ mit einem Dotierungsgrad von 1 % ermittelt wurde. Allerdings zeigen die von *Jung et al.* gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme mit steigendem x deutlich bekannte Nebenphasen und keine Ähnlichkeit mit dem Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$. Eine weitere Ungereimtheit in der Publikation von *Jung et al.* betrifft das Emissionsmaximum des Oxoborats $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0$), welches von den Autoren mit 600 nm angegeben wird. Eigene Untersuchungen sowie andere Literaturstellen zeigen jedoch ein um ca. 25 nm blauverschobenes Emissionsmaximum von $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ [135, 136]. Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den von *Jung et al.* gezeigten Daten nicht um $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ gehandelt hat.

Formal entspricht $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ der Verbindung $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$, bei der ein Viertel der BO_3 -Einheiten durch lineare BN_2 -Einheiten ersetzt wurde. $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ zeigt die erwartete Rotverschiebung der Emission um ca. 43 nm relativ zu $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$. Diese dürfte jedoch zu einem großen Teil durch die starke Änderung der Kristallstruktur, die mit der Substitution einhergeht, zurückzuführen sein (Abb. 9.8 im Vergleich zu Abb. 6.2).

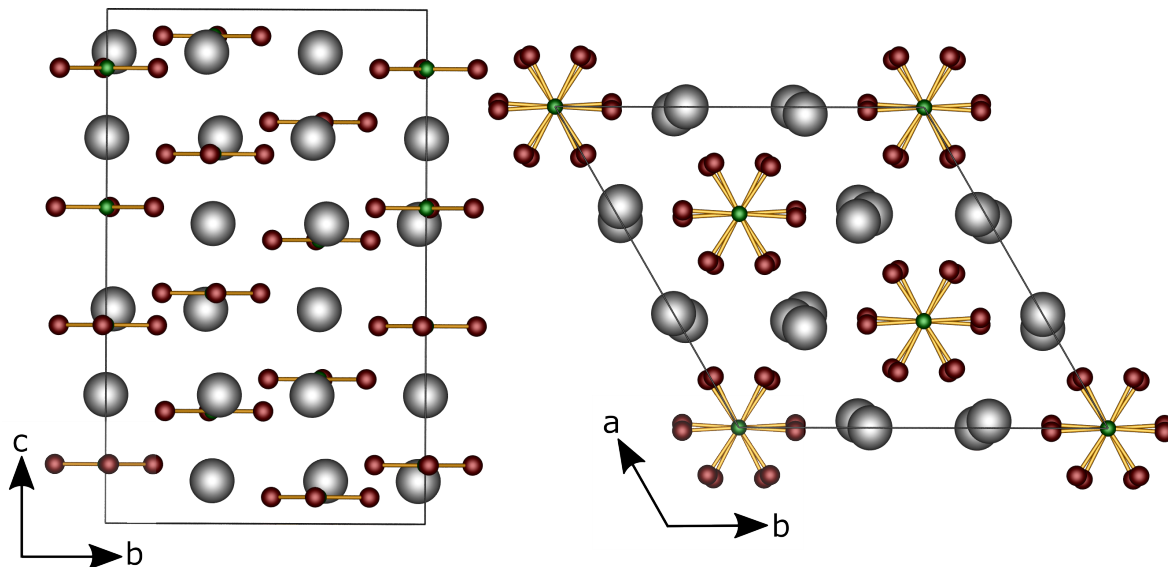


Abbildung 9.8: Kristallstruktur von $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ in Blickrichtung [100] (links) und [001] (rechts); die nichtkondensierten BO_3 -Einheiten liegen jeweils in der (001)-Ebene und bilden Ketten in [001]-Richtung; die Struktur unterscheidet sich deutlich von der Struktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot.

Im Vergleich zum orangen Leuchtstoff $\text{Sr}_2[\text{Si}_5\text{N}_8]:\text{Eu}^{2+}$, welcher bei einer 2.5 %-Dotierung eine Halbwertsbreite von 86 nm bei einem Emissionsmaximum von 640 nm ausweist, zeigt $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2:\text{Eu}^{2+}$ eine deutlich höhere Halbwertsbreite von 106 nm.

9.5.2 $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$

$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ mit einem Dotierungsgrad von 1 % zeigt ein Emissionsmaximum bei 371 nm (Abb. 9.9 links). Die Emission im UV-Bereich deckt sich mit der verhältnismäßig schwachen Koordination des Aktivatorions, das die Strontiumposition besetzt und von sechs Sauerstoff- sowie drei Fluoratomen koordiniert wird (Abb. 9.9 rechts). Die Emissionsbande ist mit einer Halbwertsbreite von 21 nm sehr schmal für einen $\text{Eu}^{2+} 5d-4f$ -Übergang. Dies lässt sich zum Einen auf das Vorliegen nur einer kristallografischen Strontiumposition in der Kristallstruktur zurückführen. Zum Anderen ist der Bindungscharakter der „koordinativen Bindung“ zwischen dem Europium(II)-Ion und den koordinierenden Atomen durch die Beteiligung der Fluoratome an der Koordinationsumgebung relativ ionisch, was zu einem geringen nephelauxetischen Effekt und somit ebenfalls zu einer schmalen Emissionsbande führt [212].

Das Auftreten einer Eu^{2+} -Fluoreszenz in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}$ ist auch insofern interessant, als mit EuF_3 eine Europium(III)-Verbindung als Europiumquelle bei der Synthese eingesetzt wurde. Die Reaktion in der geschlossenen Silicaglasampulle unter Argonatmosphäre wurde auch ohne expliziten Einsatz eines Reduktionsmittels durchgeführt. Dennoch geben die Fluoreszenzspektren keinen Hinweis auf das Vorliegen einer $\text{Eu}^{3+} 4f-4f$ -Emission. Die Ursache für die Autoreduktion bei der Synthese konnte nicht abschließend geklärt werden.

Auch ein Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ mit anderen Fluorooxoboraten ist nicht möglich, da bislang nur $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ mit einem Seltenerdak-

tivator dotiert wurde, dessen Lumineszenzeigenschaften im Folgenden diskutiert werden.

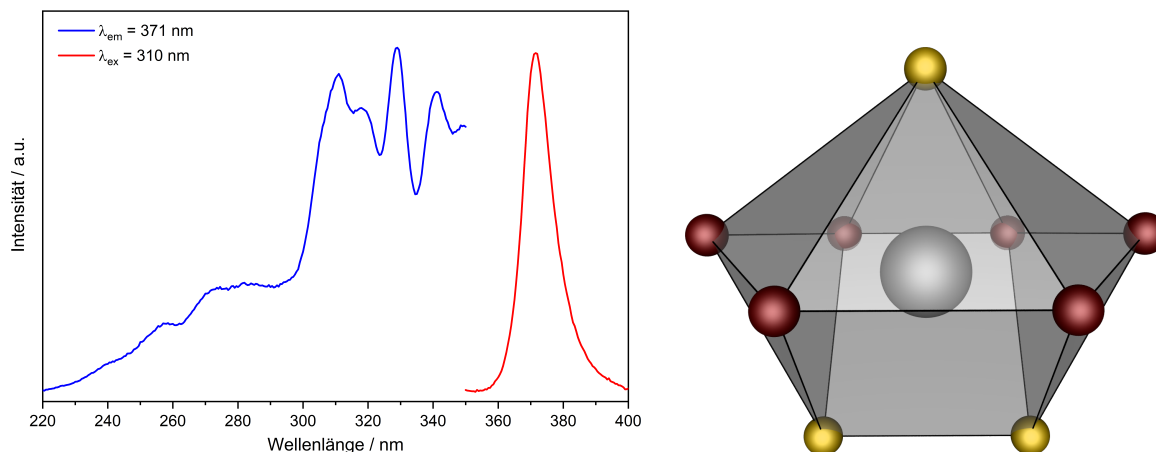


Abbildung 9.9: Links: Anregungs- (blau) und Emissionsspektrum (rot) von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$; rechts: Koordinationsumgebung von Strontium in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$; Zentralprojektion; Strontium grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

9.5.3 $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$

$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ wurde mit einem Dotierungsgrad von 5 % hergestellt und untersucht und zeigt prinzipiell die selben Tendenzen in Bezug auf die Fluoreszenzeigenschaften wie $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$. Durch die schwache Koordination des Aktivatorions liegt die Emission im UV-Bereich. Dies wird grundsätzlich durch die Beteiligung von vier Fluoratomen neben den neun Sauerstoffatomen an der Koordinationsumgebung verursacht. Dieser Effekt wird jedoch besonders hervorgehoben durch die strukturell bedingte sehr große Koordinationszahl von 13, welche für Barium außergewöhnlich ist und zu einer besonders schwachen Koordination der eindotierten Europium(II)-Ionen führt. Diese sind mit einem effektiven Ionenradius von 1.35 \AA (Angabe für eine zehnfache Koordination) signifikant kleiner als Barium (1.61 \AA für eine zwölfwache Koordination) [83].

Insgesamt führt dies zu einem Effekt, der mit $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ erstmals an einer Verbindung außerhalb der Verbindungsklasse der (reinen) Fluoride beobachtet wird. Das Emissionsspektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 264 nm neben der üblichen Eu^{2+} $5d-4f$ -Emission ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$, $\text{FWHM} = 21 \text{ nm}$) auch eine Eu^{2+} $4f-4f$ -Emission mit $\lambda_{\text{max}} = 359 \text{ nm}$ und einer Halbwertsbreite von 5 nm (Abb. 9.10 links). Eine Aufspaltung der Emission aufgrund unterschiedlicher Kationenpositionen kann ausgeschlossen werden, da die Halbwertsbreiten sich deutlich unterscheiden und in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ nur eine kristallografische Kationenposition vorliegt (Abb. 9.10 rechts).

Das Auftreten einer Eu^{2+} $f-f$ -Emission neben der üblichen $d-f$ -Emission wurde bislang nur bei Fluoriden wie $\text{SrAlF}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaAlF}_5:\text{Eu}^{2+}$ [213], $\text{AMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [214], $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}^{2+}$ [215] oder $\text{BaLiF}_3:\text{Eu}^{2+}$ [216, 217] beobachtet [218]. Dabei liegen überwiegend große Koordinationszahlen der Kationenpositionen sowie große $\text{Eu}-\text{F}$ -Abstände vor, wie sie auch in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ auftreten. Im Gegensatz zu diesen Fluoriden zeigt $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ jedoch als erste Verbindung mit kondensierter Anionenstruktur dieses Verhalten.

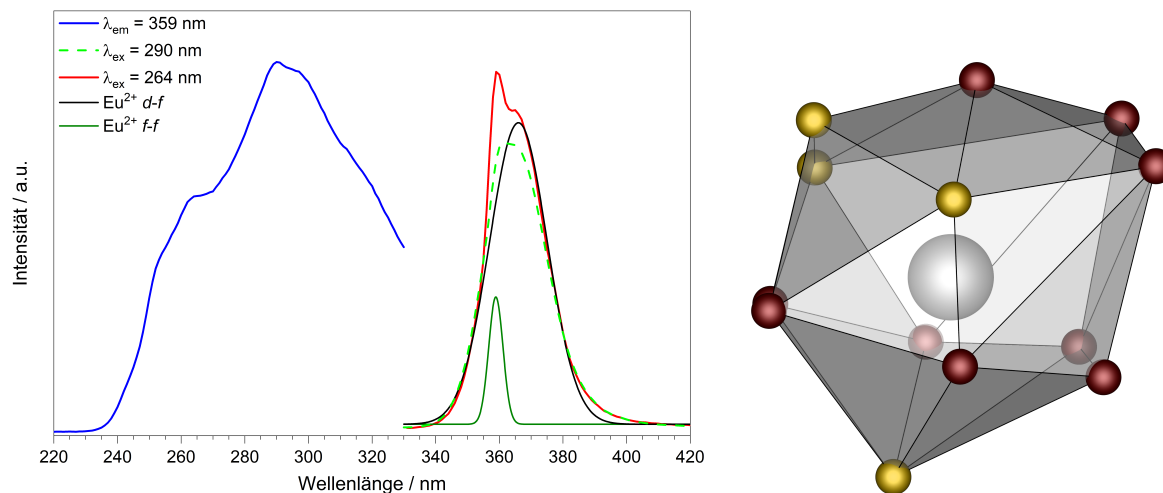


Abbildung 9.10: Links: Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot und hellgrün) von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$; die Emission besteht aus einem Eu^{2+} $d-f$ Anteil (schwarz) und einem Eu^{2+} $f-f$ Anteil (dunkelgrün); rechts: Koordinationsumgebung von Barium in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; Barium grau, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Im Vergleich zu $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ ist die Emission in $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ nochmals etwas weiter in den höherenergetischen Bereich verschoben. Die Halbwertsbreiten der $d-f$ -Emissionen sind identisch. Ebenfalls gemein haben die beiden Verbindungen die Autoreduktion des eingesetzten dreiwertigen Europiums zu Eu^{2+} bei der Synthese ohne gezielten Einsatz eines Reduktionsmittels.

9.5.4 Verbindungen mit nichtlinear-optischen Eigenschaften

Einige der in dieser Arbeit erstmals synthetisierten und charakterisierten Verbindungen zeigen Frequenzverdoppelung und somit nichtlinear-optisches Verhalten. Der Effekt wurde für das Borat SbB_3O_6 , das Boratfluorid $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ und das Fluorooxoborat $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ mittels Pulver-SHG-Messungen nachgewiesen. Auch für das Fluorooxoborat $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ wurde der SHG-Effekt in der Literatur beschrieben [174]. In Tabelle 9.6 sind die relevanten Parameter vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 9.6: SHG-Intensitäten relativ zu Quartz (= 1) und weitere Parameter der untersuchten SHG-aktiven Verbindungen

Verbindung	SbB_3O_6	$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$	$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$	$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$
Raumgruppe	<i>C2</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P31m</i>	<i>Ccm2₁</i>
relative SHG-Intensität	9.6	8.7	18.7	39 ^{a)}
Bandlücke (optisch) / eV	5.0	4.0	5.1	> 5
Bandlücke (aus DFT) / eV		3.8	4.97–5.19	6.16–8.70 ^{b)}
Absorptionskante / nm	248	326	249–239	201–143
Zersetzungstemperatur / °C	500	500	325	550

^{a)}: Dieser Wert wurde aus [174] über die relative Intensität von KDP abgeschätzt und ist aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Parameter als unsicher zu betrachten;

^{b)}: aus [174]

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass vor allem die Fluorooxoborate das Potential besitzen, effektive Frequenzverdoppelung im tiefen UV-Bereich < 200 nm zu zeigen. Dabei können die Vertreter dieser Verbindungsklasse durchaus eine für die Anwendung ausreichende thermische Stabilität aufweisen.

10 Zusammenfassung

Sr₂[WO₅] und Ba₂[WO₅]

Polykristallines Sr₂[WO₅] wurde aus der Festkörperreaktion von Sr(NO₃)₂ mit WO₃ erhalten, bei Ba₂[WO₅] wurde das Carbonat statt dem Nitrat verwendet. Einkristalle beider Verbindungen konnten durch die Reaktion von SrWO₄ mit SrF₂ bzw. BaWO₄ mit BaF₂ erhalten werden.

Die bislang veröffentlichten Strukturlösungen von Sr₂[WO₅] basierten auf Röntgenpulverdaten unter Verwendung der Raumgruppe *Pnma*. Durch die erstmalige Strukturlösung aus Röntgeneinkristalldaten konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die korrekte Raumgruppe *Pna2*₁ ist (Abb. 10.1). Sr₂[WO₅] kristallisiert somit in einem neuen Strukturtyp mit den Zellparametern $a = 7.2457(3) \text{ \AA}$, $b = 10.8867(5) \text{ \AA}$, $c = 5.5391(3) \text{ \AA}$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.067$, $R_1 = 0.050$, $wR_2 = 0.046$). Die anionische Teilstruktur der Kristallstruktur wird aus Ketten von eckenverknüpften WO₆-Oktaedern entlang [001]-Richtung gebildet. Auch die Kristallstruktur von Ba₂[WO₅] wurde un-

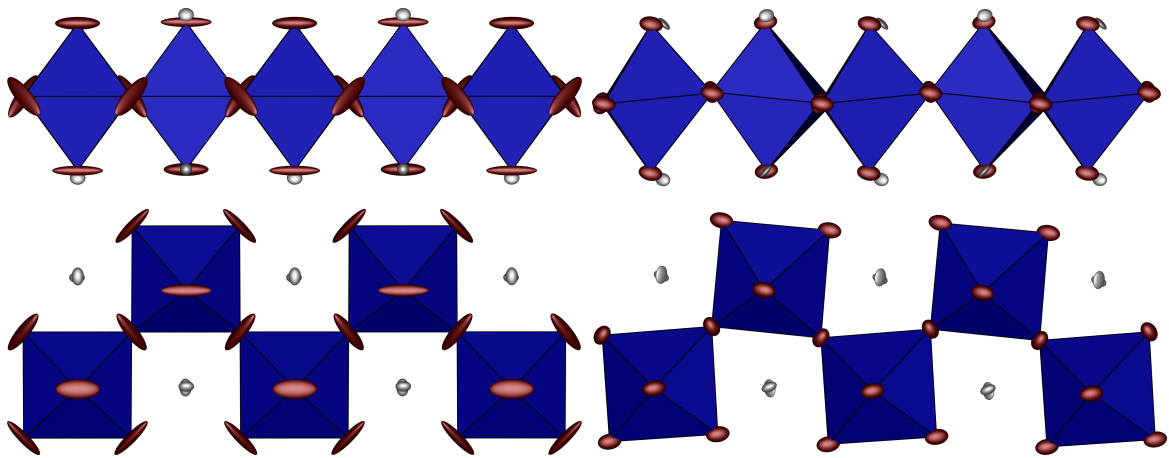


Abbildung 10.1: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der WO₆-Ketten in der Strukturlösung von Sr₂[WO₅] in den Raumgruppen *Pnma* (links) und *Pna2*₁ (rechts); die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome weisen in der Raumgruppe *Pnma* eine verdächtige Zigarrenform auf, die sich durch die Symmetriereduktion in der Raumgruppe *Pna2*₁ und die dadurch ermöglichte Verkipfung der Oktaeder beheben lässt; Strontium grau, Sauerstoff rot, WO₆-Oktaeder blau; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt.

ter diesem Aspekt nochmals mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Hierbei konnte die von Kovba *et al.* [71] bestimmte Raumgruppe *Pnma* bestätigt werden. Ba₂[WO₅] kristallisiert somit im K₂VO₂F₃-Strukturtyp mit den Zellparametern $a = 7.3828(2) \text{ \AA}$, $b = 5.71420(10) \text{ \AA}$, $c = 11.4701(3) \text{ \AA}$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.029$, $R_1 = 0.015$, $wR_2 = 0.028$).

Aus den UV-Vis-Reflexionsspektren der Verbindungen lassen sich optische Bandlücken von 4.1 eV ($\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$) bzw. 3.9 eV ($\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$) ableiten. Diese decken sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, die Werte von 3.76 eV bzw. 3.44 eV ergeben. Weiterhin konnte die Strontiumverbindung mit dreiwertigem Europium dotiert werden. $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]:\text{Eu}^{3+}$ zeigt typische Eu^{3+} -Lumineszenz mit relativ hoher Intensität. Der Vergleich mit dem UV-Vis-Spektrum der undotierten Verbindung zeigt jedoch, dass diese nicht auf einem Energieübertrag von den Wolframat-Einheiten auf das Eu^{3+} beruht, sondern auf einer direkten Anregung der Aktivatorionen. Die Reduktion zu Eu^{2+} scheitert in diesen Verbindungen an der Bildung von Wolframbronzen.

$\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$

Eine polykristalline Probe der Tieftemperaturphase $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ wurde aus der Festkörperreaktion von PbO mit WO_3 erhalten. Durch geschickte Temperaturführung lässt sich aus solch einer Probe auch die Hochtemperaturphase $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ bei Raumtemperatur stabilisieren. Einkristalle der HT-Phase wurden durch langsames Abkühlen bei der Synthese aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und WO_3 erhalten. Durch das Abschrecken einer Probe von 500 °C (also in der HT-Phase) in Wasser konnten erstmals Einkristalle der TT-Phase erzielt werden, die sich für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse eigneten. $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe $C2/c$ mit den

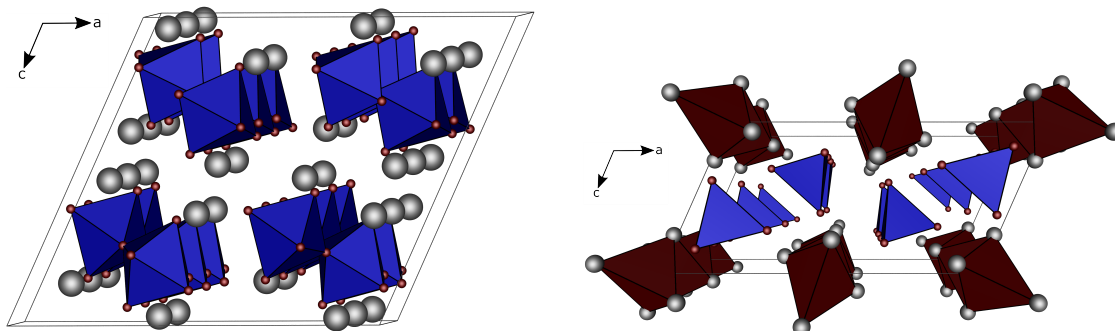


Abbildung 10.2: Links: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ in Blickrichtung $[010]$; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau; rechts: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ in Blickrichtung $[010]$; Blei grau, Sauerstoff und OPb_4 -Tetraeder rot, WO_4 -Tetraeder blau.

Zellparametern $a = 14.0996(4) \text{ \AA}$, $b = 5.8579(2) \text{ \AA}$, $c = 12.6877(4) \text{ \AA}$, $\beta = 114.3569(13)^\circ$ ($Z = 8$, $R_{\text{int}} = 0.042$, $R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.068$). Ähnlich wie bei $\text{Sr}_2[\text{WO}_5]$ und $\text{Ba}_2[\text{WO}_5]$ wird die Kristallstruktur aus Zickzack-Ketten von Pb^{2+} -Kationen und eckenverknüpften WO_6 -Oktaedern gebildet, die jedoch noch stärker verzerrt sind und auch stärker gegeneinander verkippen (Abb. 10.2 links).

Die HT-Modifikation hingegen kristallisiert im $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ -Strukturtyp in der Raumgruppe $C2/m$ mit den Zellparametern $a = 14.2126(4) \text{ \AA}$, $b = 5.80150(10) \text{ \AA}$, $c = 7.3477(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.9402(7)^\circ$ ($Z = 4$, $R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.055$). Statt der zu Ketten verknüpften WO_6 -Oktaeder besteht $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ aus nichtkondensierten WO_4 -Tetraedern und einzelnen Sauerstoffatomen, die von vier Bleiatomen tetraedrisch umgeben sind und kantenverknüpfte Ketten in $[010]$ -Richtung bilden (Abb. 10.2 rechts).

Die Schwingungsspektren der beiden Modifikationen unterscheiden sich deutlich, wobei insbesondere die Lagen der $\nu_s(\text{WO}_6)$ - bzw. $\nu_s(\text{WO}_4)$ -Schwingungen charakteristisch sind. Die im Bereich 300–450 °C ablaufende Phasenumwandlung von der TT- zur HT-Phase wurde mittels temperaturabhängiger Ramanspektroskopie und Pulverdiffraktion sowie mittels DSC untersucht (Abb. 10.3). Die Ergebnisse deuten auf die Bildung einer intermediären Phase hin, die jedoch nicht genauer charakterisiert werden konnte. Aus den Ergebnissen der DFT-Rechnungen konnte geschlossen werden, dass die Phasenumwandlung in Pb_2WO_5 auch eine Druckabhängigkeit besitzt. Diese konnte über druckabhängige Ramanspektroskopie nachgewiesen werden.

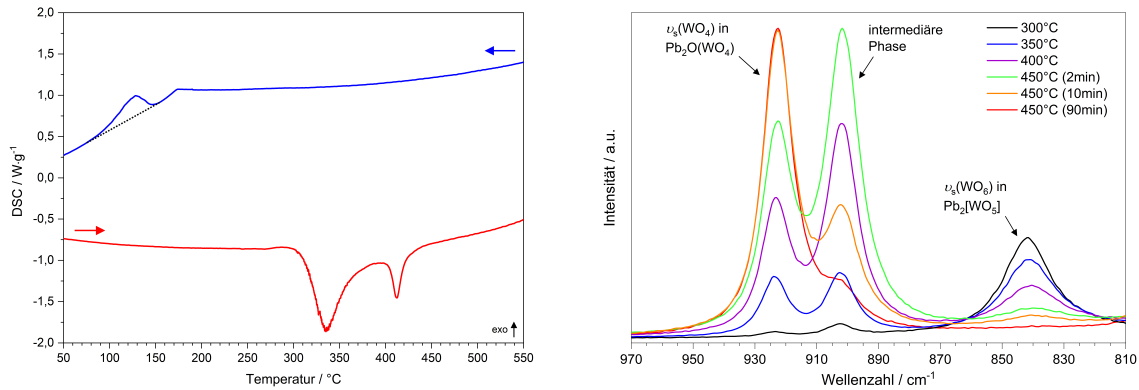


Abbildung 10.3: Sowohl die DSC-Messung (links) als auch die temperaturabhängige Ramanmessung (rechts) der Phasenumwandlung von $\text{Pb}_2[\text{WO}_5]$ zu $\text{Pb}_2\text{O}(\text{WO}_4)$ deuten auf eine intermediäre Phase hin.

$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$

$\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ wurde ebenfalls in einer Festkörperreaktion von PbO mit WO_3 im geschlossenen System dargestellt. $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 7.4379(2) \text{ \AA}$, $b = 12.1115(4) \text{ \AA}$, $c = 10.6171(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.6847(8)^\circ$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.038$, $R_1 = 0.020$, $wR_2 = 0.029$). Die Kristallstruktur ist isotyp zu $\text{Pb}_5\text{O}_2[\text{TeO}_6]$ [97] und besteht aus $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$ -Oligomeren und $[\text{WO}_6]^{6-}$ -Oktaedern (Abb. 10.4). Die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der Verbindung werden erwartungsgemäß durch die WO_6 -Oktaeder bestimmt. $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ ist thermisch bis 890°C stabil. Das UV-Vis-Reflexionsspektrum weist eine relativ scharfe Bandkante bei 440 nm auf. Dementsprechend zeigt die Verbindung eine intensiv gelbe Körperfarbe.

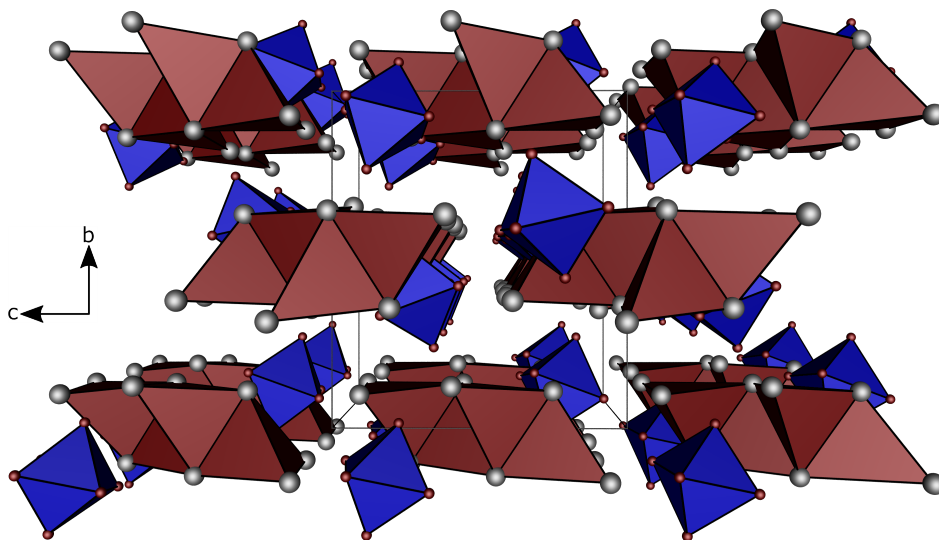


Abbildung 10.4: Kristallstruktur von $\text{Pb}_5\text{O}_2(\text{WO}_6)$ in Blickrichtung $[100]$; Zentralprojektion; Blei grau, Sauerstoff rot, WO_6 -Oktaeder blau, OPb_4 -Tetraeder rot.

SbB₃O₆

Durch einen neuen Syntheseansatz, ausgehend von SbF₃ und B₂O₃ mit BF₃ als Abgangsgruppe, gelang in dieser Arbeit erstmals die Synthese eines kristallinen Antimonborats, SbB₃O₆. Dieses kristallisiert isotyp zu BiB₃O₆ [104] in der Raumgruppe *C*2 mit den Zellparametern $a = 7.1207(3) \text{ \AA}$, $b = 4.9784(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3980(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.8581(11)^\circ$ ($Z = 2$, $R_{\text{int}} = 0.025$, $R_1 = 0.017$, $wR_2 = 0.029$). Die Kristallstruktur ist aus Borat- und Antimonschichten aufgebaut, die parallel zur (001)-Ebene verlaufen und in [001]-Richtung alternieren. Die Boratschicht wird von eckenverknüpften BO₄-Tetraedern und trigonal planaren BO₃-Einheiten gebildet (Abb. 10.5). SbB₃O₆ ist thermisch bis ca. 540 °C stabil, bevor es sich beim Schmelzen zersetzt. SbB₃O₆ zeigt Frequenzverdopplung (SHG) in der Größenordnung von Bariumtitanat (BaTiO₃).

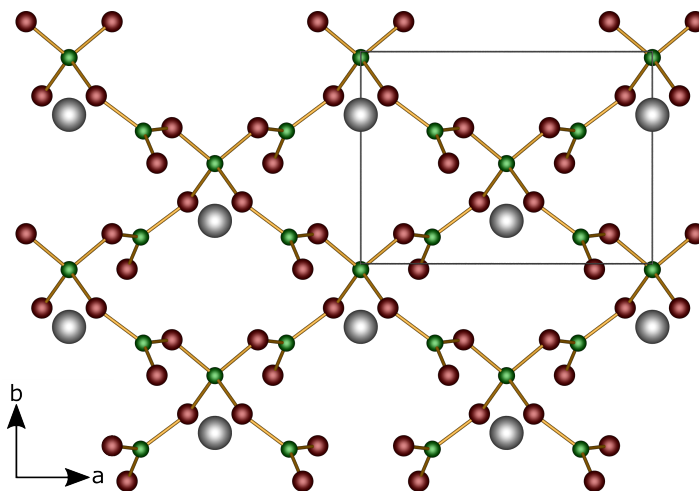


Abbildung 10.5: Boratschicht in SbB₃O₆; die Antimonatome liegen ober- und unterhalb der Schicht; Blickrichtung [001]; Antimon grau, Bor grün, Sauerstoff rot.

$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$

Mit $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ konnte das erste Oxonitridoborat, bei dem sowohl Oxoborateinheiten (BO_3) als auch Nitridoborateinheiten (BN_2) voneinander separiert vorliegen, synthetisiert und charakterisiert werden. Die Darstellung erfolgte in einer Festkörperreaktion unter Formiergas aus SrO , Eu_2O_3 , H_3BO_3 , BN und HPN_2 . Die Zugabe einer geringen Menge HPN_2 in das Eduktgemenge war notwendig um röntgenografisch phasenreine Proben zu erhalten.

$\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe $I4/mcm$ mit den Zellparametern $a = 12.8173(3) \text{ \AA}$ und $c = 14.0740(5) \text{ \AA}$ ($Z = 8$, $R_{\text{int}} = 0.037$, $R_1 = 0.045$, $wR_2 = 0.109$). Die Kristallstruktur wird aus Sr^{2+} -Kationen sowie trigonalplanaren BO_3 - und linearen BN_2 -Einheiten aufgebaut (Abb. 10.6 links). Letztere liegen fehlgeordnet in Kanälen aus Strontiumatomen entlang $[001]$ -Richtung vor. Der Nachweis der BN_2 -Einheiten erfolgte über das unterschiedliche thermogravimetrische Verhalten der Verbindung in oxidierender bzw. in inerter Atmosphäre. Nur in synthetischer Luft oxidieren die BN_2 -Einheiten oberhalb von $540 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 10.6 rechts).

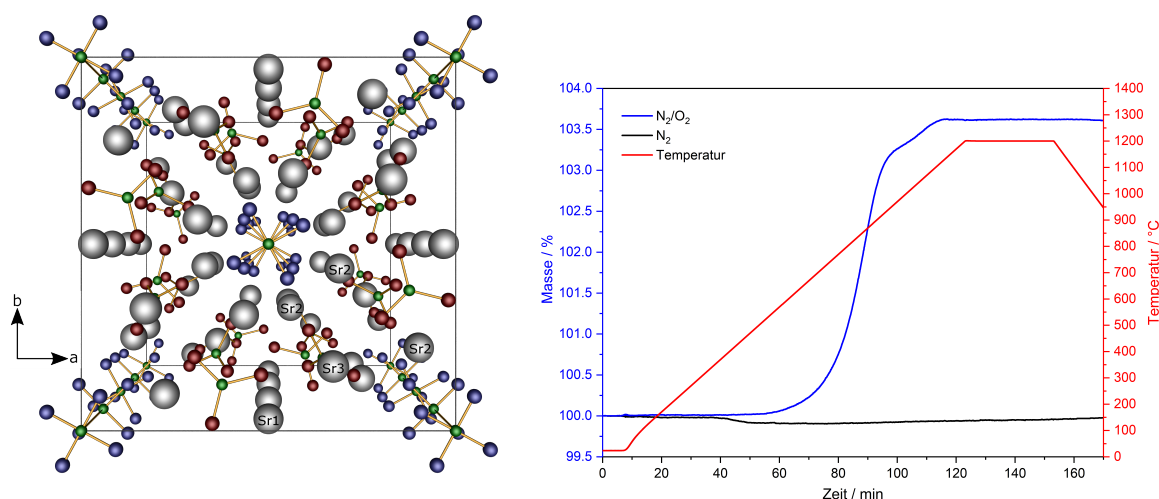


Abbildung 10.6: Links: Kristallstruktur von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ in Blickrichtung $[001]$; die linearen BN_2 -Einheiten sind fehlgeordnet; Zentralprojektion; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff indigo; rechts: TGA-Kurve von $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ unter oxidierender (blau) und inerter Atmosphäre (schwarz) zum Nachweis der BN_2 -Einheiten.

$\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ und $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$

Als erstes Zinnboratfluorid wurde $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ in einer Festkörperreaktion unter Stickstofffluss ausgehend von SnF_2 und B_2O_3 dargestellt. Es entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$. $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Zellparametern $a = 9.2185(3) \text{ \AA}$, $b = 7.6970(3) \text{ \AA}$, $c = 12.2239(4) \text{ \AA}$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.029$, $R_1 = 0.025$, $wR_2 = 0.039$). Die Struktur besteht aus Sn^{2+} -Kationen, $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ -Anionen und $[\text{SnF}]^+$ -Hanteln, deren interatomare Abstände mit 2.06 \AA deutlich geringer sind als die sonstigen Sn–F-Abstände von 2.35 \AA . $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ ist thermisch bis ca. 500°C stabil und zersetzt sich anschließend zu $\text{Sn}_3\text{B}_4\text{O}_9$, dem ersten bei Normaldruck hergestellten Zinnborat. Die Beobachtung der Synthese von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ in der DSC ergab, dass die Reaktion in mehreren Schritten abläuft (Abb. 10.7 links). Dabei konnte auch eine bislang unbekannte Zwischenstufe isoliert werden. $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ besitzt eine optische Bandlücke von ca. 4.0 eV ; die DFT-Rechnungen ergaben einen Wert von 3.8 eV . Die Verbindung zeigt Frequenzverdopplung in der Größenordnung von ZnO .

Bei DSC-Versuchen im System SnF_2 – B_2O_3 (Abb. 10.7 rechts) wurde mit $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ ein weiteres Zinnboratfluorid entdeckt, das strukturell charakterisiert werden konnte. Die Verbindung kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellparametern $a = 10.3799(2) \text{ \AA}$, $b = 8.5978(2) \text{ \AA}$, $c = 23.7071(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93.5650(10)^\circ$ ($Z = 8$, $R_{\text{int}} = 0.054$, $R_1 = 0.045$, $wR_2 = 0.069$). $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ kristallisiert in einer Schichtstruktur. Der FBB der anionischen Teilstruktur ist eine B_7O_{15} -Einheit, die aus zwei B_3O_7 -Ringen und einer trigonal-planaren BO_3 -Einheit besteht, die über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom verknüpft sind. Innerhalb der Boratschichten liegen Sn^{2+} -Kationen und zwischen den Schichten $[\text{SnF}]^+$ -Hanteln (Sn–F-Abstand 2.06 \AA).

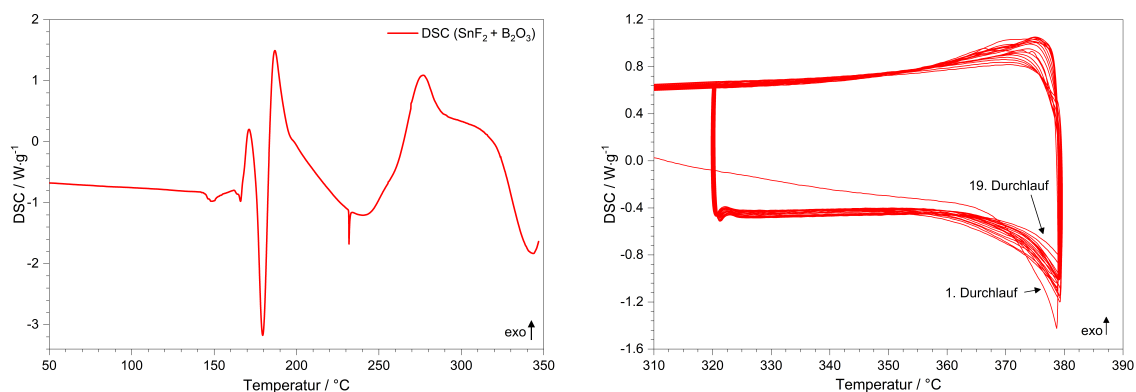


Abbildung 10.7: Die DSC-Heizkurve der Reaktion von SnF_2 und B_2O_3 zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ (links) zeigt mehrere Schritte; Verlauf des DSC-Experiments aus dem $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ erhalten wurde (rechts).

$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$

$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ wurde in einer Festkörperreaktion aus $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ und B_2O_3 bei 500°C im geschlossenen System synthetisiert. Mangels geeigneter Einkristalle wurde die Kristallstruktur aus den Röntgenpulverdaten gelöst. $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ kristallisiert in einem neuen

Strukturtyp in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Ccm2_1$ mit den Zellparametern $a = 8.64777(3) \text{ \AA}$, $b = 10.01037(4) \text{ \AA}$, $c = 8.10110(3) \text{ \AA}$ ($Z = 4$, $\chi^2 = 0.100$, $R_P = 0.020$, $R_{WP} = 0.033$). Die anionische Teilstruktur besteht aus gewellten Schichten, die aus dem $[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]^{6-}$ FBB aufgebaut werden (10.8). Dieser besteht aus zwei trigonalplanaren BO_3 -Einheiten und drei BO_3F -Tetraedern welche zu zwei sechsgliedrigen Ring kondensieren, die wiederum durch eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind (Deskriptor $2\Delta 3\Box:[\Phi]<\Delta 2\Box>|<\Delta 2\Box>|$). Das Sr^{2+} -Kation liegt in der Schichtebene in der Mitte der gebildeten 18-gliedrigen Ringe und wird von sechs Sauerstoff- und drei Fluoratomen koordiniert. Ein besonderes strukturelles Merkmal ist das dreibindige Sauerstoffatom O12, welches die drei BO_3F -Tetraeder des FBBs in $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ miteinander verbindet. Ein solches wurde bislang in keinem anderen Fluorooxoborat beobachtet.

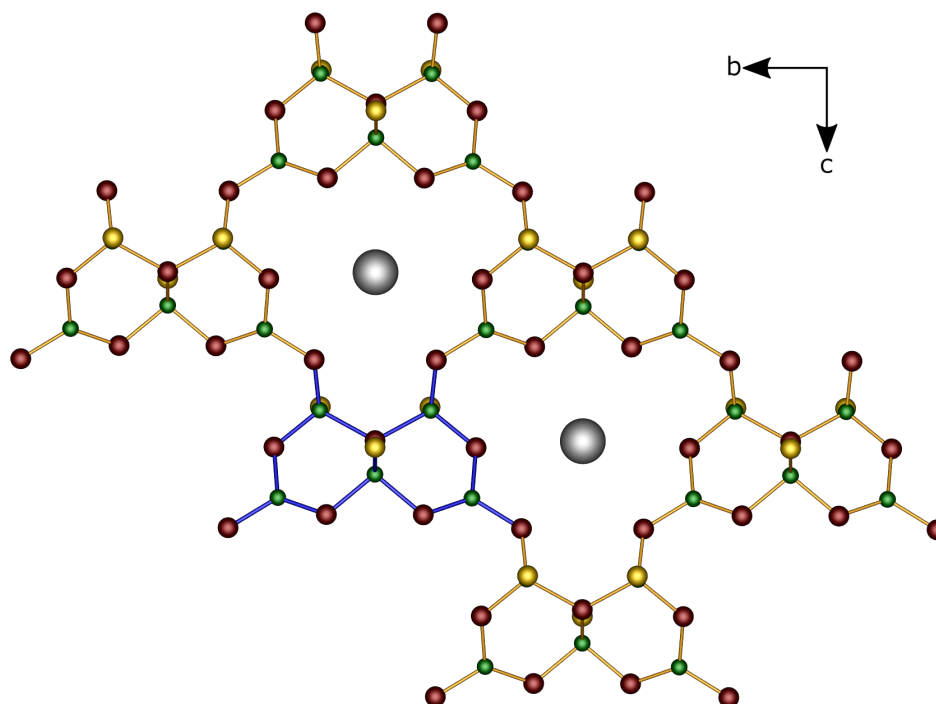


Abbildung 10.8: Ausschnitt aus der Boratschicht in der Struktur von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ in Blickrichtung $[100]$; der FBB ist markiert; Strontium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

$\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ ist bis ca. 550°C thermisch stabil und zersetzt sich anschließend zu SrB_4O_7 und BF_3 . Das UV-Vis-Reflexionsspektrum von $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ zeigt im Bereich 250–800 nm keine signifikante Absorption, woraus geschlossen werden kann, dass die Bandlücke deutlich über 5 eV betragen muss. $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]:\text{Eu}^{2+}$ lässt sich im Bereich 300–350 nm anregen und zeigt eine typische Eu^{2+} $5d-4f$ -Emission, deren Maximum bei 371 nm liegt. Die Emission im UV-Bereich verdeutlicht die durch die Fluoratome verursachte schwache Koordination der Kationenposition.

$\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$

Mit $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ konnte das erste Erdalkalifluorooxoborat und somit auch das seinerzeit erste Fluorooxoborat eines zweiwertigen Kations synthetisiert und charakterisiert werden. Die Darstellung erfolgte in einer Festkörperreaktion aus $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ und B_2O_3 bei 550°C im geschlossenen System. $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ kristallisiert in einem neuen

Strukturtyp in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 6.6384(2) \text{ \AA}$, $b = 7.6733(3) \text{ \AA}$, $c = 11.3385(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.281(2)^\circ$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.027$, $R_1 = 0.018$, $wR_2 = 0.034$). Der FBB besteht aus einem sechsgliedrigen Ring aus einer BO_3 -Einheit und zwei BO_3F -Tetraedern sowie einer weiteren BO_3 -Gruppe, die über ein gemeinsames Sauerstoffatom mit einem der BO_3F -Tetraeder verbunden ist (Deskriptor $2\Delta 2\Box : <\Delta 2\Box>\Delta$). Die FBBs verknüpfen zu 18-gliedrigen Ringen aus denen gewellte Schichten aufgebaut sind. In der Mitte dieser Ringe, aber leicht aus der Schichtebene ausgelenkt liegt die Bariumposition, die insgesamt 13-fach von neun Sauerstoff- und vier Fluoratomen aus drei Boratschichten koordiniert wird (Abb. 10.9).

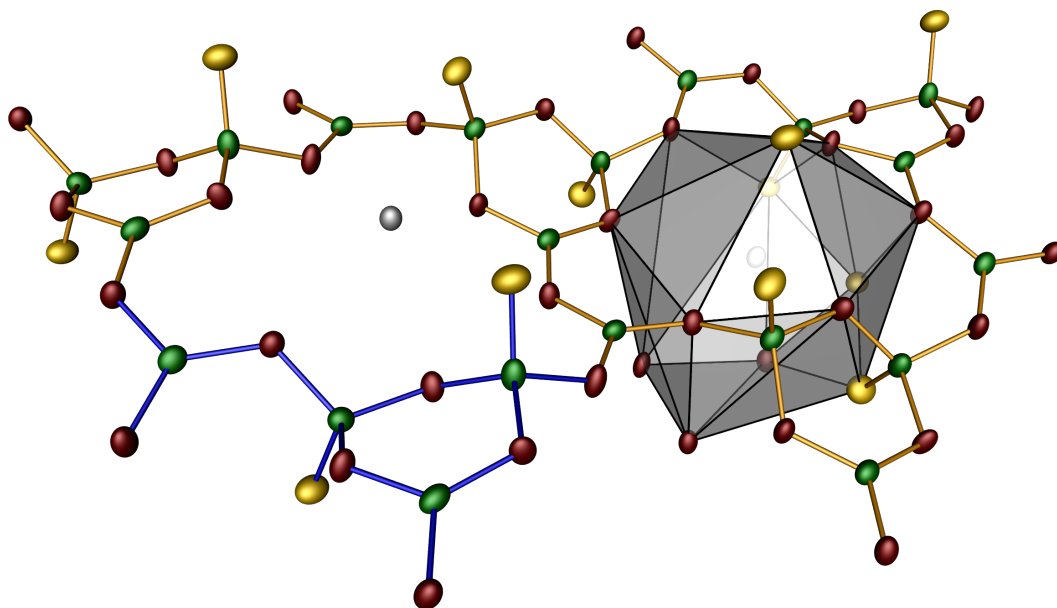


Abbildung 10.9: Ausschnitt aus der Boratschicht in der Struktur von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$; der FBB ist markiert; Zentralprojektion; alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % dargestellt; Barium grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

Zusätzlich zur IR-spektroskopischen Untersuchung, die keinen Hinweis auf OH-Schwingungen gibt, wurde das Vorliegen von kovalenten B–F-Bindungen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen. $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ ist thermisch bis 580°C stabil und zersetzt sich anschließend im Temperaturbereich bis 810°C zu dem Boratfluorid $\text{Ba}_4[\text{B}_{11}\text{O}_{20}]\text{F}$. Bariumfluorooxoborat ist bei Raumtemperatur gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabil. Wird es in Wasser suspendiert, so zersetzt es sich innerhalb kurzer Zeit zu BaF_2 und H_3BO_3 . Laut den DFT-Rechnungen beträgt die Bandlücke ca. 6.8 eV . Das Fluoreszenz-Emissionsspektrum von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$ zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 264 nm Eu^{2+} -Lumineszenz im UV-Bereich (Abb. 10.10). Dabei zeigt es neben dem für Eu^{2+} typischen breiten $5d-4f$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) auch einen selten beobachteten schmalen Eu^{2+} $4f-4f$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 359 \text{ nm}$). Damit ist $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ die erste Verbindung außerhalb der Verbindungsklasse der Fluoride, die diesen Effekt zeigt. Dieser wird vermutlich durch die große Koordinationszahl von 13 und die Beteiligung von Fluoratomen an der Koordinationsumgebung verursacht.

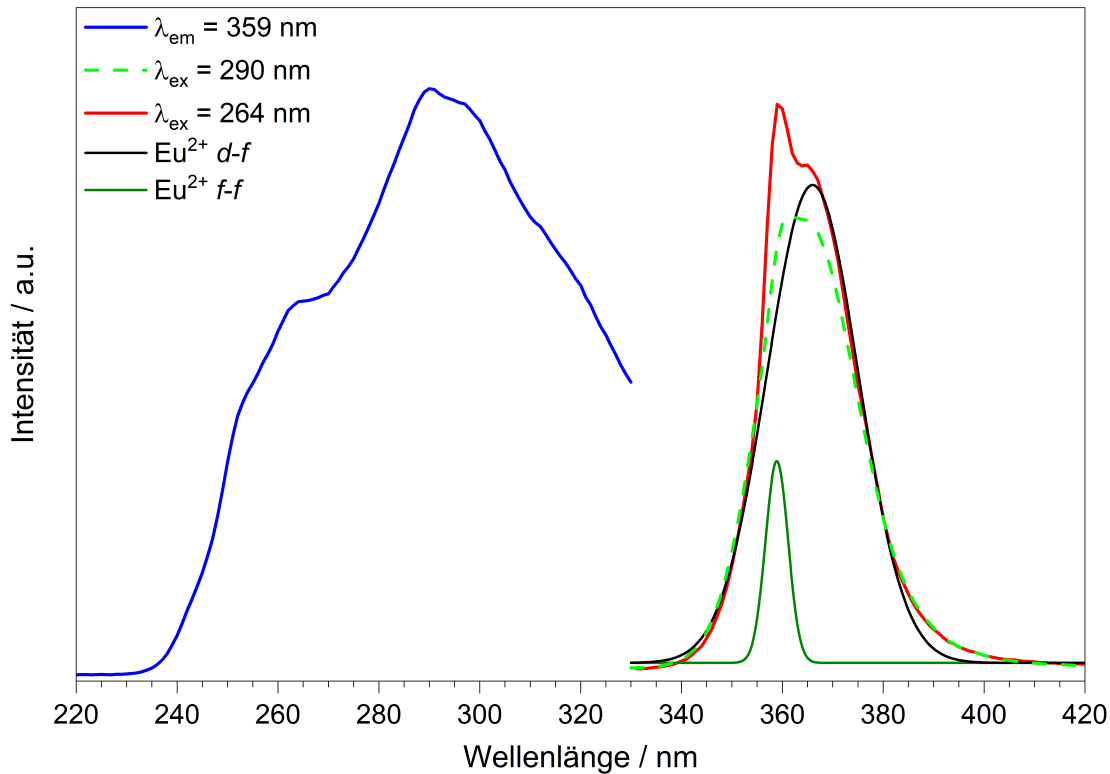


Abbildung 10.10: Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot und hellgrün) von $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]:\text{Eu}^{2+}$; die Emission besteht aus einem Eu^{2+} $d-f$ -Anteil (schwarz) und einem Eu^{2+} $f-f$ -Anteil (dunkelgrün).

$\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$

Mit $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ wurde ein weiteres Fluorooxoborat zweiwertiger Kationen synthetisiert und charakterisiert, das eine außergewöhnliche Struktur und interessante optische Eigenschaften zeigt. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ wurde in einer Festkörperreaktion aus SnF_2 und B_2O_3 bei 350°C im Silbertiegel in einer evakuierten Silicaglasampulle dargestellt. Die Kristallstruktur konnte auf Basis der Röntgeneinkristallstrukturanalyse an einem nicht-mercedrischen Vierling gelöst werden. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P31m$ mit den Zellparametern $a = 4.5072(2) \text{ \AA}$, $c = 4.7624(3) \text{ \AA}$ ($Z = 4$, $R_{\text{int}} = 0.025$, $R_1 = 0.009$, $wR_2 = 0.019$). Die Kristallstruktur bildet sich aus alternierenden Schichten von Sn^{2+} -Kationen und Borat-Schichten. Letztere werden ausschließlich aus allseits eckenverknüpften BO_3F -Tetraedern aufgespannt, wobei alle B–F-Bindungen gleich orientiert sind (Abb. 10.11). Durch die Kombination eines Kations mit asymmetrischem Koordinationsverhalten (durch das freie Elektronenpaar des Sn^{2+}) mit einem nichtzentrosymmetrischen und unterschiedlich stark koordinierenden Anion (BO_3F -Tetraeder mit stärker koordinierendem Sauerstoff und schwächer koordinierendem Fluor) ergibt sich eine nichtzentrosymmetrische Struktur mit stark anisotropen Eigenschaften. Dies spiegelt sich in den nichtlinear-optischen Eigenschaften der Verbindung wieder. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ zeigt Frequenzverdoppelung in der Größenordnung von Bariumtitanat (BaTiO_3) und KDP (KH_2PO_4). Die Bandlücke beträgt ca. 5.1 eV .

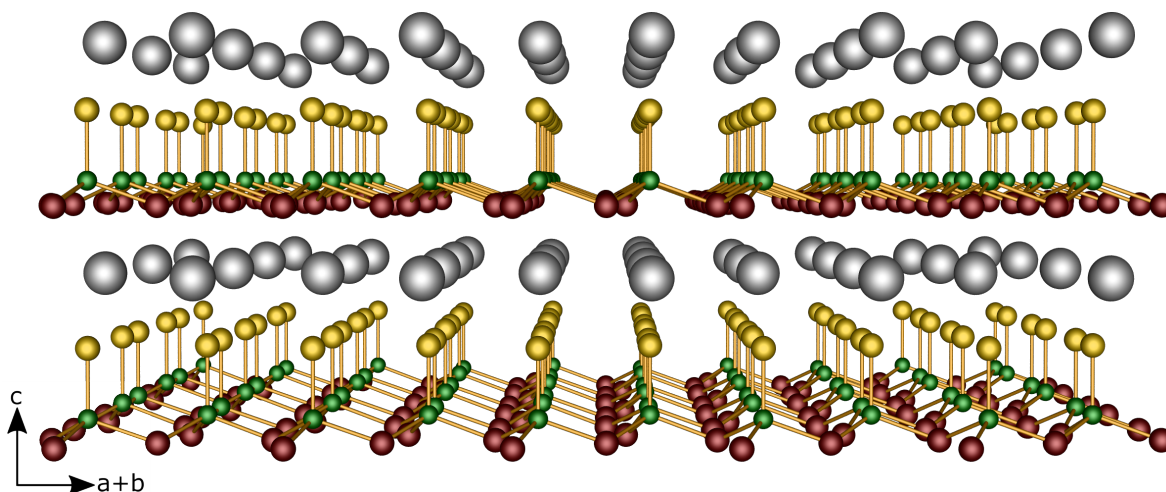


Abbildung 10.11: Kristallstruktur von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ in Blickrichtung $[\bar{1}10]$; Zentralprojektion; Zinn grau, Bor grün, Sauerstoff rot, Fluor gelb.

In den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen lassen sich die B–F-Banden teilweise deutlich von den B–O-Banden unterscheiden. Daraus ergibt sich auch kein Hinweis auf OH-Banden. Die kovalente B–F-Bindung wurde mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert und zweifelsfrei nachgewiesen. $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ ist unter Stickstoffatmosphäre bis ca. 325 °C stabil und zersetzt sich anschließend zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$, B_2O_3 und BF_3 . Auch $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ wurde aus der thermischen Zersetzung von $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ erhalten. Bei Raumtemperatur ist $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabil. Wird es in Wasser suspendiert, so zersetzt es sich innerhalb kurzer Zeit.

11 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Vertreter verschiedener Verbindungsklassen synthetisiert und charakterisiert. Dabei lag der Fokus auf der gezielten Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung und der Strukturmerkmale, um so auf Basis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Einfluss auf die optischen Eigenschaften nehmen zu können. Hierbei wurden in vielen Bereichen große Fortschritte und interessante Erkenntnisse erzielt. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch den Bedarf an weiteren Forschungstätigkeiten in allen untersuchten Verbindungsklassen.

SbB_3O_6 wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert. Neben der Charakterisierung der schwingungsspektroskopischen und thermischen Eigenschaften polykristalliner Proben wurde an diesen auch die SHG-Aktivität der Verbindung grundsätzlich nachgewiesen. Die Größe der synthetisierten Einkristalle war zwar für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse ausreichend, für eine exakte Bestimmung der nichtlinear-optischen Eigenschaften sind jedoch weitaus größere Kristalle notwendig. Daher sollte es Ziel weiterer Forschungen an SbB_3O_6 sein, die Synthese dahingehend zu optimieren oder eine Methode zur Kristallzucht zu finden bzw. zu entwickeln. Da sich die Verbindung beim Schmelzen zersetzt ist der Erfolg von Standardmethoden, wie dem Czochralski-Verfahren, jedoch fraglich.

Die selbe Zielsetzung ergibt sich für das Zinnfluorooxoborat $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ sowie das Boratfluorid $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$. Auch von diesen Verbindungen konnten bislang nur Kristallite mit Kantenlängen von unter $30\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt werden, so dass die Syntheseoptimierung bzw. Kristallzucht für die Bestimmung weiterer nichtlinear-optischer Eigenschaften essenziell ist.

Die Synthese von SbB_3O_6 erfolgte nicht nach der üblichen Vorgehensweise aus Metalloxid und Borsäure bzw. Bortrioxid, sondern durch die Reaktion von SbF_3 mit B_2O_3 . Dieses Reaktionsprinzip, bei dem BF_3 während der Reaktion aus dem Gemenge abdampft, ermöglicht eventuell auch die Synthese weiterer Borate, die sich bislang nicht konventionell darstellen ließen.

Mit $\text{Sr}_6(\text{BO}_3)_3\text{BN}_2$ wurde das erste Oxonitridoborat, bei dem sowohl Oxoborateinheiten (BO_3) als auch Nitridoborateinheiten (BN_2) voneinander separiert vorliegen, synthetisiert und charakterisiert. Dies erweitert mit ein- oder mehrwertigen Kationen sowie mit BO_3 - und BO_4 -Einheiten auf Seite der Oxoborate und BN -, BN_2 -, B_2N_4 -, BN_3 - und B_3N_6 -Einheiten auf Seite der Nitridoborate die strukturelle Vielfalt der Oxonitridoborate enorm. Hier sollte durch systematische Untersuchungen eine Vielzahl an neuen Verbindungen darstellbar sein. Ein tieferes Verständnis der Reaktionsbedingungen, unter denen sich solche Oxonitridoborate mit separierten Oxoborat- und Nitridoboratgruppen in Abgrenzung zu den bislang nur in geringer Anzahl bekannten Oxonitridoboraten mit gemischt kovalenten B–O- und B–N-Bindungen synthetisieren lassen, muss dabei erst noch erarbeitet werden.

Die synthetische Erweiterung der Oxoborate durch das Einbringen von Fluor und der damit verbundene Übergang zu den Verbindungsklassen der Boratfluoride und Fluorooxoborate macht einen großen Teil dieser Arbeit aus. Dabei sind insbesondere die Fluorooxoborate ein derzeit hochaktuelles Thema, da sie ein hohes Potential in Bezug auf die Anwendung als nichtlinear-optisches Medium im UV-Bereich unterhalb von 200 nm aufweisen. Hier könnten sie das physiologisch bedenkliche KBBF als derzeit einziges überhaupt geeignetes Material ablösen. Trotz intensiver Aktivitäten verschiedener Arbeitskreise weltweit gibt es in diesem Bereich sicherlich noch viele unentdeckte Verbindungen.

Bereits aus meinen Arbeiten im System $\text{SnF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ergeben sich Hinweise auf weitere unbekannte Verbindungen. Bei der Charakterisierung der Synthese von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ mittels DSC konnte eine intermediäre Phase beobachtet werden, deren Zusammensetzung und Struktur nach wie vor unbekannt sind (vgl. Abschnitt 7.1.6). Hier sind weitere gezielte Untersuchungen notwendig um diese aufzuklären.

Während für $\text{Sn}[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]$ die isotype Bleiverbindung bereits beschrieben wurde [164], ist dies für $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ und $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ bislang nicht geschehen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit von Sn^{2+} und Pb^{2+} in Bezug auf die Bindungseigenschaften kann man die Existenz der analogen Bleiverbindungen erwarten.

Dass Boratfluoride und Fluorooxoborate auch genutzt werden können, um durch deren thermische Zersetzung neue Borate darzustellen, die unter Umständen aus einer direkten Synthese nicht erhalten werden können, zeigt das Beispiel des ersten Normaldruck-Zinnborates $\text{Sn}_3\text{B}_4\text{O}_9$, welches bei der Zersetzung von $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$ entsteht [149].

In Bezug auf die Verbindungsklasse der Fluorooxoborate besteht nach wie vor großer Forschungsbedarf. In der Literatur werden Verbindungen wie $\text{Na}_2[\text{B}_2\text{OF}_6]$, $\text{K}_2[\text{B}_2\text{OF}_6]$ und $\text{K}_4[\text{B}_6\text{O}_7\text{F}_8]$ [188] bzw. $\text{Na}[\text{BOF}_2]$, $\text{K}[\text{BOF}_2]$, $\text{Sr}[\text{BOF}_2]_2$ und $\text{Ba}[\text{BOF}_2]_2$ [151] genannt, detaillierte Strukturaufklärungen liegen jedoch nicht vor. Darüber hinaus gibt es noch viele Möglichkeiten zur strukturellen Erweiterung der Fluorooxoborate. Bislang wurden primär Verbindungen mit Alkalimetallen und Erdalkalimetallen sowie NH_4^+ , Sn^{2+} und Pb^{2+} als Kationen beschrieben. $\text{Bi}[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]$ ist das einzige Fluorooxoborat mit einem dreiwertigen Kation. Hier wäre eine Erweiterung mit dreiwertigen und vierwertigen Kationen sowie mit Übergangsmetall- und Seltenerdelementen wünschenswert.

Neben der strukturellen Aufklärung und den nichtlinear-optischen Eigenschaften sollte auch ein Fokus auf die Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungsklasse gelegt werden. Eine Dotierung mit Seltenerdaktivatorionen fand bislang nur in dieser Arbeit bei $\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]$ und $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ statt. Die dabei erzielten Ergebnisse lassen vermuten, dass entsprechende Untersuchungen an weiteren Fluorooxoboraten sowie unter Verwendung weiterer Aktivatoren wie z.B. Praseodym, Erbium und Cer zu interessanten Ergebnissen führen können.

Ein entscheidender Faktor bei der strukturellen Erweiterung der Fluorooxoborate sind die genutzten Synthesemethoden. *T. Pilz* beschrieb bereits bei seinen Untersuchungen der Lithiumfluorooxoborate jeweils mehrere Methoden zu deren Darstellung [9]. Dabei kam er zu dem Schluss, dass der Ausschluss auch von Spuren von Feuchtigkeit essenziell für die Bildung von kovalenten B-F-Bindungen ist. Nach dieser Prämisse wurden auch die Synthesen in dieser Arbeit durchgeführt. Inzwischen wurde jedoch von anderen Forschergruppen gezeigt, dass sich manche Fluorooxoborate auch unter Verwendung wasserstoffhaltiger Edukte darstellen lassen. Daher sollten bei der weite-

ren strukturellen Erweiterung der Fluorooxoborate verschiedenste Synthesemethoden und Reaktionsbedingungen eingesetzt und auch weiterentwickelt werden.

In dieser Arbeit wurden SnF_2 , $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ als Edukte zur Synthese von Fluorooxoboraten eingesetzt, da diese Verbindungen bei deutlich geringeren Temperaturen schmelzen bzw. sich zersetzen als beispielsweise SrF_2 oder BaF_2 und dadurch eher an Festkörperreaktionen im relevanten Temperaturbereich unter 600°C teilnehmen. Im Fall dreiwertiger Kationen ist einzig das Tetrafluoroborat von Lanthan strukturell aufgeklärt [219]. Erste Vorversuche zur Bildung eines Yttrium-Tetrafluoroborates durch Eindampfen des Filtrats aus der Reaktion von YCl_3 mit AgBF_4 verliefen jedoch vielversprechend und sollten weiter verfolgt werden. Es wurde ein farbloses feuchtes Pulver erhalten, dessen Pulverdiffraktogramm einen großen amorphen Anteil besaß. Dabei ist die Kenntnis der Struktur und exakten Zusammensetzung des Eduktes nebensächlich, wie beispielsweise der erfolgreiche Einsatz des amorphen und undefinierten $\text{B}(\text{NH})_x(\text{NH}_2)_y$ bei der Synthese von $\text{Sr}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{N}_3]$ zeigt [116].

Eine Methode, die mir dabei äußerst hilfreich erscheint, ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). In dieser Arbeit wurde sie nicht nur zur rein informativen Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Verbindungen genutzt, sondern insbesondere um die Reaktionen, die zur Bildung der Verbindungen führen, zu beobachten und so die Synthese optimieren zu können. Dabei wurde unter anderem $\text{Sn}_2[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{F}$ entdeckt sowie eine unbekannte Phase bei der Reaktion zu $\text{Sn}_3(\text{B}_3\text{O}_7)\text{F}$. Allerdings wurde die Interpretation der aufgezeichneten DSC-Kurven auch häufig durch die Reaktion der fluorhaltigen Edukte mit dem Tiegelmaterial (es standen nur Aluminium-Tiegel zur Verfügung) erschwert oder verhindert. Die alternativ von den Herstellern angebotenen Tiegel, z.B. aus Edelstahl, sind zu teuer für eine Einwegnutzung, wie sie bei den hier vorliegenden Grundlagenversuchen unter Verwendung aggressiver Edukte notwendig ist. Auch Aluminiumtiegel mit einer besonders dicken Passivierungsschicht aus Al_2O_3 eignen sich nicht für fluorhaltige Verbindungen, da Al_2O_3 auch als Gettermaterial für Fluor genutzt wird. Eine mögliche Vorgehensweise, um die kostengünstigen Aluminium-DSC-Tiegel noch effektiver und mit weniger oder ganz ohne Nebenreaktionen zur Charakterisierung von Fluorooxoboraten einsetzen zu können, könnte das Aufbringen einer Passivierungsschicht aus AlF_3 sein. Dieses ist ausreichend thermisch stabil und sollte auch gegenüber einer weiteren Fluorierung relativ unempfindlich sein.

Analog zur Erweiterung der Borate hin zu den Fluorooxoboraten wäre auch die Modifizierung der in dieser Arbeit untersuchten Oxowolframate unter Bildung von Fluorooxowolframatn interessant in Bezug auf die Auswirkungen auf deren optische Eigenschaften. In der Literatur sind bereits einige Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben, beispielsweise $\text{Cs}_2[\text{WO}_3\text{F}_2]$ und $\text{Cs}_3[\text{W}_2\text{O}_4\text{F}_7]$ [220], $\text{Li}[\text{W}_3\text{O}_9\text{F}]$ [221], $\text{KNa}[\text{WO}_2\text{F}_4]$ [222], $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{WO}_5\text{F}]$ und $\text{Sr}_2\text{Na}[\text{WO}_5\text{F}]$ [223], $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ und $\text{Rb}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ [224]. Dabei ist die exakte Lokalisierung der Fluor- und Sauerstoffatompositionen teilweise noch unbekannt, was durch eine detaillierte strukturelle Charakterisierung mit Unterstützung durch spektroskopische Methoden erreicht werden könnte. Einige Verbindungen wie $\text{Cs}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ [225] und $\text{Ba}_2[\text{WO}_3\text{F}_4]$ [226, 227] wurden auch in Bezug auf die Lumineszenz der Wolframatgruppen charakterisiert. Eine Dotierung mit Seltenerdaktivatorionen sowie eine systematische Untersuchung der auftretenden Lumineszenzeffekte scheint es bei dieser Verbindungsklasse jedoch bisher nicht zu geben. Vor dem Hintergrund der außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften der bisher dahingehend untersuchten Fluorooxoborate dürfte dies bei den Fluorooxowolframatn interessante Erkenntnisse liefern.

Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.bmbf.de/de/neue-werkstoffe-und-materialien-536.html>, abgerufen am 23.10.2018.
- [2] F. Aldinger, *Phys. Bl.* **1999**, 55, 31.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [4] <http://www.chemie.de/news/1157824/ford-nutzt-graphen-erstmal-fuer-fahrzeugteile.html>, abgerufen am 23.10.2018.
- [5] <https://www.huawei.com/en/press-events/news/2018/10/huawei-mate20-series>, abgerufen am 23.10.2018.
- [6] E. F. Schubert (Hg.), *Light-Emitting Diodes*, 3. Auflage, **2018**.
- [7] <https://www.bmbf.de/foerderungen/bekanntmachung-782.html>, abgerufen am 25.10.2018.
- [8] G. Han, Y. Wang, B. Zhang und S. Pan, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17638.
- [9] T. Pilz, Dissertation, MPI Stuttgart, **2013**.
- [10] J. Zachara und W. Wiśniewski, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1995**, 44, 929.
- [11] G. Qu, Z. Hu, Y. Wang, Q. Yang und L. Tong, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1232.
- [12] F. Wester und W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1281.
- [13] W. Kleber, H.-J. Bartsch, J. Böhm und D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 19. Auflage, **2010**.
- [14] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, 7. Auflage, **2011**.
- [15] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7. Auflage, **2009**.
- [16] R. E. Dinnebier und S. J. L. Billinge (Hg.), *Powder Diffraction - Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [17] *Rayflex ANALYZE*, Version 2.370, GE Inspection Technologies GmbH, **2006**.
- [18] *STOE Win XPOW*, Version 1.10, STOE & Cie GmbH, **2002**.
- [19] H. Putz, *Match!*, Version 3.4.2, Crystal Impact GbR, Bonn, **2017**.

- [20] *Inorganic Crystal Structure Database*, Version 2016-2, Fachinformationszentrum Karlsruhe, **2016**.
- [21] *PDF-2*, Release 2000, International Centre for Diffraction Data, **2000**.
- [22] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs und A. Le Bail, *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, D420.
- [23] *OriginPro*, Version 2017G, OriginLab Corporation, Northampton, **2017**.
- [24] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 600.
- [25] T. Jüstel, H. Nikol und C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3.
- [27] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner Verlag, 2. Auflage, **2009**.
- [28] *APEX3*, Version 2016.9-0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [29] *SADABS / TWINABS*, Version 2012-1, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [30] G. Sheldrick, *SHELXTL*, Version 6.14, Bruker AXS, **2003**.
- [31] K. Brandenburg, *Diamond*, Version 4.5.3, Crystal Impact GbR, Bonn, **2018**.
- [32] *POV-Ray for Windows*, Version 3.7.0, Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., **2013**.
- [33] P. Skrabal, *Spektroskopie*, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, **2009**.
- [34] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [35] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 8. Auflage, **2011**.
- [36] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 2. Auflage, **1988**.
- [37] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1981**.
- [38] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1986**.
- [39] *OPUS*, Version 5.0, Bruker Optik GmbH, Karlsruhe, **1997**.
- [40] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 5. Auflage, **2006**.
- [41] *OMNIC 9*, Version 9.2.41, Thermo Fisher Scientific Inc., **2012**.

- [42] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2013**.
- [43] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley VCH Verlag GmbH, 5. Auflage, **2013**.
- [44] M. Fichera, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2007**.
- [45] T. Gullion und J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196.
- [46] T. Echelmeyer, L. van Wüllen und S. Wegner, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2008**, *34*, 14.
- [47] T. Echelmeyer, S. Wegner und L. van Wüllen, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, herausgegeben von G. A. Webb, Band 75, S. 1–23, Academic Press, **2012**.
- [48] M. Weller, T. Overton, J. Rourke und F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 6. Auflage, **2014**.
- [49] *Cary WinUV*, Version 3.00, Varian Australia Pty Ltd., **2007**.
- [50] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, 3. Auflage, **2006**.
- [51] K. Förg, Dissertation, Universität Augsburg, **2016**.
- [52] *FluorEssence*, Version 3.8.0.60, HORIBA Scientific.
- [53] S. K. Kurtz und T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
- [54] L. Bayarjargal, B. Winkler, E. Haussühl und R. Boehler, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 061907.
- [55] P. Haines (Hg.), *Principles of Thermal Analysis and Calormetry*, The Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [56] TA Instruments, *DSC 2920 CE Differential Scanning Calorimeter Operator's Manual*, **1998**.
- [57] *Thermal Advantage*, Version 1.1 A, TA Instruments Inc.
- [58] *Universal Analysis 2000*, Version 4.5A, TA Instruments - Waters LLC, **2007**.
- [59] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52.
- [60] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7.
- [61] R. Hübenthal, *MAPLE, Program for the Calculation of the Madelung Part of Lattice Energy* **1993**.
- [62] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23.
- [63] T. Balić-Žunić und E. Makovicky, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 78.
- [64] E. Makovicky und T. Balić-Žunić, *Acta Crystallogr.* **1998**, *B54*, 766.
- [65] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

- [66] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders und C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2009**, *220*, 571.
- [67] P. Canepa, R. M. Hanson, P. Ugliengo und M. Alfredsson, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *44*, 225.
- [68] R. Scholder und L. Brixner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 179.
- [69] L. Kovba, L. Lykova, M. Paromova und N. Shevchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1973**, *18*, 437.
- [70] N. Shevchenko, L. Lykova und L. Kovba, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, *19*, 528.
- [71] L. Kovba, L. Lykova, V. Balashov und A. Kharlanov, *Koord. Khim.* **1985**, *11*, 1426.
- [72] M. Poloznikova, A. Kabakchi, V. Balashov, O. Kondratov und V. Fomichev, *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, *35*, 802.
- [73] M. S. Kwak, J. H. Lee, J. S. Hwang und C. O. Park, *Met. Mater.* **1999**, *5*, 351.
- [74] M. Gateshki und J. M. Igartua, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 6639.
- [75] M. Gateshki, Dissertation, Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa (Spanien), **2003**.
- [76] R. R. Ryan, S. H. Mastin und M. J. Reisfeld, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 1270.
- [77] D. J. W. IJdo, W. Fu und S. Akerboom, *J. Solid State Chem.* **2016**, *238*, 236.
- [78] M. Keskar, S. K. Sali, B. G. Vats, R. Phatak, K. Krishnan und S. Kannan, *J. Alloys Compd.* **2017**, *695*, 3639.
- [79] G. Blasse und G. van den Heuvel, *J. Lumin.* **1974**, *8*, 406.
- [80] S. G. Jantz, F. Pielhofer, M. Dialer und H. A. Höpfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2024.
- [81] L. L. Chang, M. G. Scroger und B. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 385.
- [82] M. Kunz und I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 395.
- [83] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 751.
- [84] J. Bashir, R. T. A. Khana, N. M. Butt und G. Heger, *Powder Diffr.* **2002**, *17*, 222.
- [85] R. J. Zollweg, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 671.
- [86] B. O. Loopstra und H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 1420.
- [87] G. Blasse und A. Bril, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2350.
- [88] C. K. Jørgensen und B. Judd, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 281.
- [89] G. Blasse, A. Bril und W. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 1587.
- [90] F. Bosselet, B. Mentzen und J. Bouix, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1329.

- [91] R. DeVries und J. Fleischer, *Mater. Res. Bull.* **1970**, 5, 87.
- [92] T. Fujita und K. Muramatsu, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 5.
- [93] S. Miyazawa und H. Iwasaki, *J. Cryst. Growth* **1971**, 8, 359.
- [94] S. G. Jantz, F. Pielhofer, M. Dialer und H. A. Höpfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 2031.
- [95] Kay und M., *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 80.
- [96] R. Chipaux, G. André und A. Cousson, *J. Alloys Compd.* **2001**, 325, 91.
- [97] C. Artner und M. Weil, *J. Solid State Chem.* **2013**, 199, 240.
- [98] V. Dmitriev, G. Gurzadyan und D. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Optical Sciences, Springer Verlag, 3. Auflage, **1999**.
- [99] B. Teng, J. Wang, Z. Wang, H. Jiang, H. Liu, X. Hu, S. Dong, Y. Liu und Z. Shao, *Sci. China, Ser. E: Technol. Sci.* **2002**, 45, 19.
- [100] H. A. Höpfe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626.
- [101] R. Cong, J. Zhu, Y. Wang, T. Yang, F. Liao, C. Jin und J. Lin, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, 11, 1971.
- [102] J. S. Knyrim, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Schmedt auf der Günne, D. Johrendt und H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 254.
- [103] A. J. G. Ellison und S. Sen, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 052203.
- [104] R. Fröhlich, L. Bohaty und J. Liebertz, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 343.
- [105] A. Whitten, B. Dittrich, M. A. Spackman, P. Turner und T. Brown, *Dalton Trans.* **2004**, S. 23–29.
- [106] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson und B. T. Gorres, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 906.
- [107] P. Becker und C. Wickleder, *Cryst. Res. Technol.* **2001**, 36, 27.
- [108] X. Hu, J. Wang, B. Teng, C.-K. Loong und M. Grimsditch, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 033501.
- [109] D. Kasprowicz, T. Runka, M. Szybowicz, P. Ziobrowski, A. Majchrowski, E. Michalski und M. Drozdowski, *Cryst. Res. Technol.* **2005**, 40, 459.
- [110] H. R. Xia, L. X. Li, B. Teng, W. Q. Zheng, G. W. Lu, H. D. Jiang und J. Y. Wang, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 278.
- [111] E. Oomen, W. Smit und G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 138, 23.
- [112] H. A. Höpfe, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [113] A. Diaz und D. A. Keszler, *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31, 147.
- [114] B. Blaschkowski, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2003**.

- [115] M. Häberlen, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2006**.
- [116] S. Schmid und W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1192.
- [117] H. A. Höppe, K. Kazmierczak, C. Grumbt, L. Schindler, I. Schellenberg und R. Pöttgen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 5443.
- [118] T. Dierkes, M. Ströbele und H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1275.
- [119] G. Sohr, N. Ciaghi, M. Schauperl, K. Wurst, K. R. Liedl und H. Huppertz, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6458.
- [120] S. Hoon Jung, D. Seok Kang und D. Young Jeon, *J. Cryst. Growth* **2011**, 326, 116.
- [121] M. Seibald, S. Lange, S. G. Jantz, H. A. Höppe und R. Erdmann, Patent DE102017121339(A1), *Leuchtstoff und Konversions-LED*, **2017**.
- [122] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters und H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 18.
- [123] H. Womelsdorf und H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262.
- [124] M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche und R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107.
- [125] M. Häberlen, J. Glaser und H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1478.
- [126] C. Koz, S. Acar, Y. Prots, P. Höhn und M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 279.
- [127] J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn und B. Sendlinger, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162, L17.
- [128] M. Häberlen, J. Glaser und H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1959.
- [129] H. Yamane, S. Kikkawa und M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [130] K. Kazmierczak und H. A. Höppe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 2678.
- [131] M. Mączka, J. Hanuza, A. Pajczkowska, Y. Morioka und J. H. van der Maas, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 266.
- [132] L. Richter und F. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 123.
- [133] Z. Wei, X. Chen, F. Wang, W. Li, M. He und Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2001**, 327, L10.
- [134] C. R. Ronda, T. Jüstel und H. Nikol, *J. Alloys Compd.* **1998**, 275-277, 669.
- [135] W.-S. Song, Y.-S. Kim und H. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 117, 500.
- [136] C.-K. Chang und T.-M. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 081902.
- [137] T. Alekel III und D. A. Keszler, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 101.

- [138] N. Efryushina, V. Dotsenko, I. Berezovskaya und M. Ryzhkov, *Radiat. Meas.* **2001**, *33*, 755.
- [139] H. Park und J. Barbier, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 354.
- [140] W. Zhao, S. Pan, J. Han, J. Yao, Y. Yang, J. Li, M. Zhang, L. H. Zhang und Y. Hang, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2849.
- [141] R. K. Li und P. Chen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1561.
- [142] H. Yu, H. Wu, S. Pan, Z. Yang, X. Su und F. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9665.
- [143] H. Wu, H. Yu, Z. Yang, X. Hou, X. Su, S. Pan, K. R. Poeppelmeier und J. M. Rondinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4215.
- [144] G. Zhang, Z. Liu, J. Zhang, F. Fan, Y. Liu und P. Fu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3137.
- [145] S. Schönegger, S. G. Jantz, A. Saxer, L. Bayarjargal, B. Winkler, F. Pielhofer, H. A. Höppe und H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16036.
- [146] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band 102, de Gruyter, **2007**.
- [147] J. Pannetier und G. Denes, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 2763.
- [148] R. C. McDonald, H. H. K. Hau und K. Eriks, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 762.
- [149] M. J. Schäfer, S. G. Jantz, F. Pielhofer und H. A. Höppe, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10398.
- [150] Z. Lu, F. Zhang, A. Tudi, Z. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 996.
- [151] S. Pawlenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *347*, 1.
- [152] G. Cakmak, J. Nuss und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 631.
- [153] T. Pilz und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2148.
- [154] T. Pilz, H. Nuss und M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2012**, *186*, 104.
- [155] B. Andriyevsky, K. Doll, G. Cakmak, M. Jansen, A. Niemer und K. Betzler, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125112.
- [156] B. Andriyevsky, T. Pilz, J. Yeon, P. S. Halasyamani, K. Doll und M. Jansen, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, *74*, 616.
- [157] P. S. Halasyamani und W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12077.
- [158] D. Jiang, Y. Wang, H. Li, Z. Yang und S. Pan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5157.
- [159] L. Li, G. Li, Y. Wang, F. Liao und J. Lin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4174.
- [160] R. Cong, Y. Wang, L. Kang, Z. Zhou, Z. Lin und T. Yang, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 170.

- [161] M. Mutailipu, M. Zhang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6308.
- [162] S. Han, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 873.
- [163] S. G. Jantz, M. Dialer, L. Bayarjargal, B. Winkler, L. van Wüllen, F. Pielhofer, J. Brgoch, R. Weihrich und H. A. Höppe, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1800497.
- [164] M. Luo, F. Liang, Y. Song, D. Zhao, N. Ye und Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 6814.
- [165] G. Cakmak, T. Pilz und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1411.
- [166] H. Wu, H. Yu, Q. Bian, Z. Yang, S. Han und S. Pan, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12686.
- [167] G. Shi, Y. Wang, F. Zhang, B. Zhang, Z. Yang, X. Hou, S. Pan und K. R. Poepelmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10645.
- [168] X. Wang, Y. Wang, B. Zhang, F. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14119.
- [169] Z. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6577.
- [170] Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 2172.
- [171] S. G. Jantz, F. Pielhofer, L. van Wüllen, R. Weihrich, M. J. Schäfer und H. A. Höppe, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 443.
- [172] Z. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 11267.
- [173] Z. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4820.
- [174] M. Luo, F. Liang, Y. Song, D. Zhao, F. Xu, N. Ye und Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3884.
- [175] M. Mutailipu, M. Zhang, B. Zhang, L. Wang, Z. Yang, X. Zhou und S. Pan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6095.
- [176] G. Shi, F. Zhang, B. Zhang, D. Hou, X. Chen, Z. Yang und S. Pan, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 344.
- [177] S. Han, B. Zhang, Z. Yang und S. Pan, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 10022.
- [178] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero und A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 1231.
- [179] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B* **1993**, 192, 55.
- [180] P. C. Burns, J. D. Grice und F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1995**, 33, 1131.
- [181] M. J. Schäfer, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2017**.

- [182] M. K. Schmitt, O. Janka, R. Pöttgen, K. Wurst und H. Huppertz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3508.
- [183] Q. Wei, J.-J. Wang, C. He, J.-W. Cheng und G.-Y. Yang, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10759.
- [184] L. A. Blaginina, A. F. Zatsepin und I. A. Dmitriev, *Fiz. Khim. Stekla* **1987**, 13, 398.
- [185] C. W. Burnham, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1963**, 118, 127.
- [186] J. B. Burt, N. L. Ross, R. J. Angel und M. Koch, *Am. Mineral.* **2006**, 91, 319.
- [187] N. F. Cano und S. Watanabe, *Solid State Commun.* **2010**, 150, 2154.
- [188] L. Kolditz und C. shou Lung, *Z. Chem.* **1976**, 7, 469.
- [189] F. Liang, L. Kang, P. Gong, Z. Lin und Y. Wu, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 7098.
- [190] E. Belokoneva, S. Stefanovich, O. Dimitrova und A. Ivanova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 47, 370.
- [191] M. J. Polinski, S. Wang, E. V. Alekseev, W. Depmeier und T. E. Albrecht-Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8891.
- [192] M. J. Polinski, D. J. Grant, S. Wang, E. V. Alekseev, J. N. Cross, E. M. Villa, W. Depmeier, L. Gagliardi und T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10682.
- [193] W. Sun, B.-C. Zhao, Y.-X. Huang und J.-X. Mi, *Acta Crystallogr.* **2012**, E68, i17.
- [194] A. Radtke und G. Brown, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 885.
- [195] S. L. Strong und R. Kaplow, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 1032.
- [196] T. Bräuniger, T. Pilz, C. V. Chandran und M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2012**, 194, 245.
- [197] J. Czernek und J. Brus, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 666, 22.
- [198] L. van Wüllen und W. Müller-Warmuth, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, 2, 279.
- [199] G. L. Turner, K. A. Smith, R. Kirkpatrick und E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **1986**, 67, 544.
- [200] M. Bak, J. T. Rasmussen und N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296.
- [201] F. Wen, W. Li, Z. Liu, T. Kim, K. Yoo, S. Shin, J.-H. Moon und J. H. Kim, *Solid State Commun.* **2005**, 133, 417.
- [202] H. A. Höppe, S. G. Jantz und M. Dialer, Patent EP3366642(A1), *Nonlinear Optical Materials and Method for their Production*, **2017**.

- [203] J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt und H. Huppertz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8239.
- [204] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan und G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- [205] R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller und W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- [206] K. Köllisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [207] X. Dong, S. Pan, F. Li, Y. Shi, Z. Zhou, W. Zhao und Z. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *23*, 109.
- [208] H. Zhang, W.-D. Cheng und Z.-X. Huang, *Chin. J. Struct. Chem.* **2001**, *20*, 97.
- [209] J. Forsyth, C. Wilson und T. Sabine, *Acta Crystallogr.* **1989**, *A45*, 244.
- [210] J. Zhao und R. K. Li, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2501.
- [211] S. Schmid, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [212] H. A. Höppe, *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen seltenerdotierter Phosphate und Borate*, Habilitationsschrift, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [213] R. Hewes und M. Hoffman, *J. Lumin.* **1971**, *3*, 261.
- [214] J. Sommerdijk und A. Bril, *J. Lumin.* **1976**, *11*, 363.
- [215] G. Boulon, J. C. Gacon, D. Trottier und A. Vedrine, *Phys. Status Solidi B* **1979**, *93*, 775.
- [216] S. Mahlik, M. Grinberg, L. Shi und H. J. Seo, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 235603.
- [217] Y.-x. Zhou, D.-s. Wang, G.-b. Zhang und X.-y. Zhang, *Chin. J. Lumin.* **2002**, *23*, 393.
- [218] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2003**, *104*, 239.
- [219] Z. Mazej, E. Goreschnik, K. Hironaka, Y. Katayama und R. Hagiwara, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2309.
- [220] R. Mattes und H. Förster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 109.
- [221] J. Moutou, M. Vlasse, M. Cervera-Marzal, J. Chaminade und M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **1984**, *51*, 190.
- [222] R. A. F. Pinlac, C. L. Stern und K. R. Poeppelmeier, *Crystals* **2011**, *1*, 3.
- [223] R. Sabatier, M. Wathlé, J.-P. Besse und G. Baud, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1597.
- [224] A. Udovenko und N. Laptash, *Acta Crystallogr.* **2008**, *B64*, 645.
- [225] A. Srivastava und J. Ackerman, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 144.
- [226] G. Wingefeld und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 149.
- [227] C. Torardi und L. Brixner, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 137.